

COLUMBIA LIBRARIES OFFSITE
HEALTH SCIENCES STANDARD



HX00023310

RECAP

Columbia University
in the City of New York

College of Physicians and Surgeons
Library





Digitized by the Internet Archive
in 2010 with funding from
Columbia University Libraries



ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE

SOUS LA DIRECTION DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

ŒUVRES DE M. BERTHELOT

OUVRAGES GÉNÉRAUX

- La Synthèse chimique**, 8^e édition, 1897, in-8°. Chez Félix Alcan.
- Essai de Mécanique chimique**, 1879; 2 forts volumes in-8°. Chez Dunod.
- Sur la force des matières explosives d'après la thermochimie**, 3^e édition, 1883; 2 volumes in-8°. Chez Gauthier-Villars.
- Traité pratique de Calorimétrie chimique**, in-18, 1893. Chez Gauthier-Villars et G. Masson.
- Thermochimie : Données et lois numériques**, 1898, 3 volumes in-8°. Chez Gauthier-Villars.
- Traité élémentaire de Chimie organique**, en commun avec M. Jungfleisch, 4^e édition, 1899; 2 volumes in-8°. Chez Dunod.
- Science et Philosophie**, 1886, in-8°. Chez Calmann Lévy.
- Les Origines de l'Alchimie**, 1885, in-8°. Chez Steinheil.
- Collection des anciens Alchimistes grecs**, texte et traduction, avec la collaboration de M. Ch.-Em. Ruelle, 1887-1888; 3 volumes in-4°. Chez Steinheil.
- Introduction à l'étude de la Chimie des Anciens et du moyen-âge**, 1889, in-4°. Chez Steinheil.
- La Révolution chimique**, Lavoisier, 1890, in-8°. Chez Félix Alcan.
- Histoire des Sciences : La Chimie au moyen-âge**, 3 volumes in-4°, 1893; chez Leroux : *Transmission de la science antique; L'Alchimie syriaque; L'Alchimie arabe.*
- Science et Morale**, in-8°, 1897. Chez Calmann Lévy.
- Renan et Berthelot : Correspondance**, in-8°, 1898. Chez Calmann Lévy.

LEÇONS PROFESSÉES AU COLLÈGE DE FRANCE

- Leçons sur les méthodes générales de Synthèse en Chimie organique**, professées en 1864, in-8°. Chez Gauthier Villars.
- Leçons sur la thermochimie**, professées en 1865. Publiées dans la *Revue des Cours scientifiques*. Chez Germer-Baillièrre.
- Même sujet**, en 1880. *Revue scientifique*. Chez Germer-Baillièrre.
- Leçons sur la Synthèse organique et la thermochimie**, professées en 1881-1882. *Revue scientifique*. Chez Germer-Baillièrre.

OUVRAGES ÉPUISÉS

- Chimie organique fondée sur la synthèse**, 1860; 2 forts volumes in-8°. Chez Mallet-Bachelier.
- Leçons sur les principes sucrés**, professées devant la Société chimique de Paris en 1862, in 8°. Chez Hachette.
- Leçons sur l'isométrie**, professées devant la Société chimique de Paris en 1863, in-8°. Chez Hachette.

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

CHALEUR ANIMALE

PRINCIPES CHIMIQUES

DE LA

PRODUCTION DE LA CHALEUR
CHEZ LES ÊTRES VIVANTS

I

NOTIONS GÉNÉRALES

PAR

M. BERTHELOT

Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

GAUTHIER-VILLARS

IMPRIMEUR-ÉDITEUR

Boulevard Saint-Germain, 12 | Quai des Grands-Augustins, 55

(Tous droits réservés)

Q 7 135
E 96
61

*OUVRAGES DE L'AUTEUR PARUS
DANS LA COLLECTION DE L'ENCYCLOPEDIE*

- I. Traité pratique de Calorimétrie chimique.**
- II. Chaleur Animale. Principes chimiques de la
Production de la Chaleur chez les Êtres
vivants. Notions générales.**
- III. Chaleur Animale. Principes chimiques de la
Production de la Chaleur chez les Êtres
vivants. Données numériques.**

PRÉFACE

Parmi les applications de la Thermo-chimie, l'une des plus importantes sans contredit est l'étude de la chaleur animale, et plus généralement de la chaleur développée par les êtres vivants. L'origine de ces études remonte à Lavoisier ⁽¹⁾. Les découvertes de Priestley et les siennes avaient établi, de 1775 à 1777, ce caractère fondamental de la respiration animale, je veux dire la nécessité de l'oxygène de l'air, consommé pour l'entretien de celle-ci, et l'exhalaison corrélative de l'acide carbonique. Lavoisier fut conduit par là à assimiler la respiration à une combustion lente, dans laquelle l'air fournit, disait-il, l'oxygène et la matière du feu, combinée dans ce gaz; tandis que le sang fournit le combustible, que les aliments restituent incessamment. La chaleur est ainsi entretenue

(1) Voir mon livre, *La Révolution Chimique : Lavoisier*, chez Alcan, 1890, p. 173 et suivantes.

dans le corps humain par la combinaison du carbone et de l'oxygène, c'est-à-dire suivant le même procédé que dans nos foyers.

Lavoisier et Laplace mesurèrent, en 1783, les effets de cette combustion, comparée à celle d'une bougie, au moyen de la balance et du calorimètre, et reconnurent, je le répète, que « la conservation de la chaleur animale est due, au moins en grande partie, à la chaleur que produit la combinaison de l'oxygène respiré avec la base de l'air fixe (carbone de l'acide carbonique) que le sang lui fournit. » Plus tard, Lavoisier y fit intervenir, à titre secondaire, la combustion de quelque dose d'hydrogène provenant de l'organisme.

Ainsi, au début de ces études, toute la chaleur animale était regardée par Lavoisier, au même titre que la chaleur de la combustion du carbone et des métaux, comme tirée de l'oxygène consommé : elle résultait du calorique mis en liberté par la combinaison ultérieure de ce gaz.

Il négligeait ainsi la part propre qui revient aux éléments combustibles qui s'unissent avec l'oxygène. En réalité, nous admettons aujourd'hui que cette chaleur

n'est pas empruntée au gaz comburant seul, mais à l'ensemble formé par le comburant et le combustible réunis : elle représente la perte de l'énergie résultant de la transformation. Mais on n'est pas arrivé du premier coup à cette conception.

Quant au lieu où s'opère la combustion, Lavoisier a supposé d'abord qu'elle avait lieu dans le poumon, lieu où s'accomplit l'absorption de l'oxygène et l'exhalaison du gaz carbonique ; puis il a pensé qu'elle avait lieu dans toute l'étendue du corps humain, sans arriver d'ailleurs à des démonstrations définitives.

La quantité spéciale de chaleur, attribuable à la fixation de l'oxygène sur le sang, n'a été déterminée que récemment, par mes travaux consignés dans le Chapitre second du présent volume.

Quant aux réactions qui suivent cette fixation et qui donnent lieu à l'exhalaison de l'acide carbonique, elles ont lieu en réalité dans toute l'étendue de l'organisation, par des voies et des intermédiaires divers, aux dépens de principes multiples, et au milieu de phénomènes étudiés et éclaircis par une multitude de chimistes et

de physiologistes pendant le cours du xix^e siècle ; phénomènes dont Lavoisier ne pouvait soupçonner ni l'importance ni la complexité.

Vers 1820, Dulong et les physiciens de l'époque firent un pas de plus. En même temps qu'ils reprennent les mesures calorimétriques de Lavoisier, ils admettent dans leurs calculs que la chaleur animale est proportionnelle, non plus au poids seul de l'oxygène consommé, comme le faisait Lavoisier, mais à la somme des chaleurs de combustion qui correspondent aux poids respectifs de l'acide carbonique et de l'eau engendrés, au poids de l'acide carbonique principalement. Il suffisait dès lors de mesurer la quantité d'oxygène consommée par un être vivant et celle de l'acide carbonique produit. L'excès d'oxygène absorbé, sur l'oxygène constitutif de l'acide carbonique, représentait, disait-on, l'hydrogène brûlé ; étant supposé d'ailleurs, comme le faisait déjà Lavoisier, que l'animal se retrouvait à la fin de l'expérience dans le même état physique et chimique qu'au début. En d'autres termes, on admettait implicitement, dans les calculs de cette époque, que le carbone

et l'hydrogène fournis par les aliments dégagent en brûlant dans le corps humain la même quantité de chaleur que s'ils étaient libres ; l'oxygène de ces mêmes aliments étant supposé uni à l'hydrogène sous une forme équivalente à l'eau.

Ce n'est pas ici le lieu de retracer l'histoire des longs et importants travaux de Regnault, de Boussingault et de beaucoup d'autres savants sur la respiration et sur la nutrition ; travaux qui avaient pour objet de reprendre sous une forme indirecte l'étude de la chaleur animale, sans effectuer de mesures calorimétriques. Ce récit, quel qu'en soit l'intérêt, nous entraînerait trop loin. Il suffira de rappeler que le problème n'était pas abordé avec des données suffisantes. En effet, on n'avait alors que des idées confuses, au point de vue thermique, sur le caractère propre des réactions chimiques qui développent la chaleur dans le corps humain, et on ne tenait nul compte du rôle calorifique des phénomènes d'hydratation, et de dédoublements accomplis avec ou sans fixation d'eau ; ce rôle n'ayant été mis en pleine évidence que par mes propres recherches sur les nitriles, les

amides, les composés étherés, ainsi que sur les caractères thermiques des fermentations : recherches poursuivies, qu'il me soit permis de le rappeler, pendant plus de trente années à partir de 1865.

Cette confusion n'a été tout à fait dissipée que par l'énoncé ⁽¹⁾ des règles précises, non formulées jusque-là d'une façon explicite, en vertu desquelles la chaleur animale, doit être évaluée : suivant qu'il s'agit d'oxydations totales, ou d'oxydations incomplètes; d'oxydations directes, ou d'oxydations indirectes; d'hydratations, ou de dédoublements; toutes réactions accomplies sur des composés dont la formation depuis les éléments a déjà consommé ou emmagasiné une certaine énergie. J'ai donné en même temps les principes, précédemment ignorés, en vertu desquels on évalue la chaleur de formation des composés organiques, quels qu'ils soient, à l'aide de leurs chaleurs de combustion.

Les principes qui présidaient aux anciens procédés de calcul de la chaleur animale ont été ainsi complètement transformés.

(1) *Ann. de Ch. et de Phys.* 4^e S. t. VI, p. 432, 1865 ; *Essai de Mécanique Chimique*, t. I. p. 89.

Mais, pour pouvoir appliquer aux faits observés ces règles et ces calculs et pour définir avec rigueur et dans le détail la production de la chaleur animale, il faut connaître la chaleur individuelle de formation et de combustion de chacun des composés qui interviennent dans l'alimentation, de chacun des composés qui prennent naissance dans l'économie, aussi bien que celle de chacun des produits rejetés au dehors par diverses voies.

C'est en vue de cette œuvre que j'ai déterminé depuis vingt-cinq ans et fait déterminer par mes élèves la chaleur de combustion de très nombreux composés organiques. Cette œuvre avait été commencée autrefois par Favre et Silbermann, qui n'en avaient pas aperçu d'ailleurs l'application au calcul même des chaleurs de formation de l'ensemble des composés organiques depuis les éléments. Elle se poursuit aujourd'hui de divers côtés et dans différents pays, par les méthodes nouvelles et plus précises que comporte l'emploi de la bombe calorimétrique. Les conséquences générales et particulières que l'on en tire, pour l'étude des réactions chimiques, présentent un intérêt

très grand, lorsqu'elles ont pour objet de définir la production de la chaleur animale, tant dans l'ensemble de l'économie, que dans chaque organe, en particulier, et cela avec une rigueur que les physiologistes, faute de données convenables, n'avaient pas jusqu'ici réussi, ni même cherché à atteindre.

J'ai déterminé en particulier la chaleur de formation de l'urée, celle de l'acide urique, celle des principes albuminoïdes, toutes données essentielles et qui n'étaient pas connues avec exactitude. La mesure de la chaleur dégagée pendant l'absorption de l'oxygène par le sang, jusqu'alors ignorée, m'a permis de fournir à l'étude des effets thermiques de la respiration une base nouvelle. Par l'ensemble de ces mesures et de ces déductions, un simple chapitre de mes anciens travaux thermochimiques a pris des développements et une importance susceptibles d'en former un ouvrage complet.

Les matières traitées dans le présent ouvrage sont partagées en deux parties : la première contient les notions générales ; la seconde, les données numériques.

Le Chap. I^{er} de la première partie expose les théorèmes de thermochimie, relatifs à la production de la chaleur dans

les êtres vivants par réactions chimiques, à l'état d'entretien, aux travaux extérieurs, à l'évolution progressive ou régressive, aux oxydations directes ou indirectes, totales ou incomplètes, aux transformations isomériques, aux phénomènes d'hydratation et de déshydratation, aux combinaisons et aux dédoublements. Ces théorèmes comprennent les cas fondamentaux susceptibles de se présenter dans l'étude de la chaleur animale, qu'il s'agisse de sa production dans l'ensemble de l'économie, ou dans certains organes localisés. J'expose leurs applications à un grand nombre de phénomènes physiologiques, dans les animaux et dans les végétaux, sans cependant sortir du domaine exact de la thermochimie.

Le Chap. II est consacré à la mesure de la chaleur dégagée par l'action de l'oxygène libre sur le sang : mesure essentielle dans les recherches sur la respiration.

Dans le Chap. III, je rapporte mes expériences sur la chaleur de formation et de combustion de l'urée, laquelle constitue la forme principale sous laquelle est éliminé l'azote combiné dans l'organisme humain.

Les métamorphoses des principes immédiats, contenus dans les tissus et liquides

des êtres vivants, sont innombrables et pour la plupart peu connues ; en outre la marche des calculs nécessaires pour en apprécier l'équivalence thermo-chimique est d'ordinaire mal comprise par la plupart des personnes qui ont essayé de les appliquer. C'est pourquoi il m'a paru utile de prendre un exemple propre à définir cette marche : j'ai choisi l'étude de la glucogénèse et de la thermogénèse dans l'économie : c'est l'objet du Chap. IV.

Hâtons-nous d'ajouter que les discussions auxquelles il est consacré sont d'un ordre essentiellement chimique. Je ne prétends pas entrer dans l'examen des questions physiologiques qui s'y rattachent, sans en méconnaître d'ailleurs l'intérêt au point de vue biologique et médical ; je n'aborderai pas non plus les problèmes d'énergétique musculaire, auxquels M. Chauveau a consacré des travaux si considérables. Quelle que soit l'importance de cet ordre d'études, elles ne sauraient être discutées ici, sans sortir du domaine limité et précis où le présent traité doit demeurer contenu.

La seconde partie de l'ouvrage est consacrée aux données numériques concernant la chaleur dégagée par la formation et par la com-

bustion, tant par voie sèche, que par voie humide, c'est-à-dire dissoute, des principaux corps simples et composés connus pour intervenir dans l'étude de la chaleur animale.

Ainsi le Chap. I^{er} de la seconde partie présente les mesures relatives à la chaleur de combustion du carbone : question capitale, puisqu'à l'origine c'était la base presque unique des études sur la chaleur animale. Même aujourd'hui, c'est encore la donnée qui y joue le plus grand rôle. Aussi ai-je cru devoir reproduire le détail des expériences par lesquelles j'en ai fixé la valeur définitive.

Dans le Chap. II, on trouvera des tableaux contenant d'abord la chaleur de formation de l'eau et des composés minéraux les plus simples, parmi ceux qui existent chez les êtres vivants ; puis les chaleurs de formation et de combustion des composés ternaires oxygénés, répondant à la même définition, tels que les alcools, phénols, aldéhydes, acides et sels correspondants ; spécialement les chaleurs de combustion et de formation des hydrates de carbone, glucoses et polyglucosides, et celle des corps gras naturels.

Aux principes azotés de fonction et formule bien définies, dérivés des albumi-

noïdes, et susceptibles d'exister dans l'économie animale, ainsi qu'aux corps congénères tels que amines, amides, dérivés uréiques, acide urique en particulier, nitriles, dérivés de l'indol, principes qui ont été les objets des études de mon laboratoire pendant plusieurs années, je consacrerai le Chap. III. Il renferme un certain nombre de données nouvelles et inédites.

Enfin dans le Chap. IV et dernier, je reproduis la liste méthodique des mesures que j'ai exécutées pour déterminer la chaleur de formation et de combustion des principes albuminoïdes eux-mêmes, composés fondamentaux des organismes animaux.

L'ensemble de cet ouvrage et de ces données numériques fournira aux physiologistes et aux hygiénistes une base solide pour leurs spéculations et leurs déductions, à la fois rationnelles et expérimentales. Il concourra ainsi à jeter des lumières nouvelles sur les problèmes chimiques si délicats et si obscurs, qui interviennent dans la production et l'entretien de la vie. C'est du moins dans cette espérance que j'ai entrepris la longue et pénible suite des recherches dont le présent ouvrage forme la conclusion.

LIVRE PREMIER

CHAPITRE PREMIER

CHALEUR DES ÊTRES VIVANTS PRINCIPES CHIMIQUES GÉNÉRAUX

OBJET DU CHAPITRE

1. — Les êtres vivants sont le siège d'une multitude de phénomènes chimiques et de transformations de l'énergie, transformations calorifiques, mécaniques et même électriques, étroitement liées aux phénomènes chimiques. Ainsi les animaux et l'homme absorbent continuellement de l'oxygène, et consomment des aliments ; d'autre part, ils rejettent au dehors de l'acide carbonique, de l'eau et divers produits excrémentiels. De tels effets représentent les deux termes extrêmes et opposés de toute une série de métamorphoses chimiques, accomplies dans les tissus animaux, en partie aux dépens des matières ingérées, en partie aux dépens des tissus eux-mêmes. Or, ces diverses métamorphoses répondent à de certains effets calorifiques, et plus généralement à de certains tra-

vaux moléculaires, accomplis dans l'intérieur de l'organisme.

Ces travaux moléculaires sont assez considérables chez les animaux supérieurs, pour en maintenir la température à un degré fixe, généralement plus élevé que celui de la température ambiante du milieu, air ou eau, dans lequel ils sont plongés.

De là cette conséquence capitale, que le milieu ambiant ne fournit en général à l'homme et aux animaux supérieurs, aucune énergie calorifique. Les réactions chimiques intérieures procurent l'énergie nécessaire, non seulement pour maintenir la température de ces êtres, mais aussi pour subvenir à l'énergie consommée dans les travaux extérieurs, accomplis par les mouvements volontaires de l'animal, pris dans son ensemble. Elles interviennent également dans les travaux intérieurs de l'organisme et dans les dégagements de chaleur spéciaux qui peuvent s'y produire, à l'état normal ou à l'état pathologique.

Les animaux à sang froid, au contraire, ne possèdent qu'une température variable avec celle du milieu ambiant, en raison de la moindre activité des métamorphoses chimiques dont leurs tissus sont le siège. Ces métamorphoses

n'en jouent pas moins un rôle essentiel dans la production d'une certaine quantité de chaleur, manifeste dans divers actes de la vie de ces êtres. Mais en dehors de ces actes spéciaux, les animaux inférieurs empruntent aux milieux ambiants une quantité d'énergie notable, quoique non déterminable *a priori*; par cela seul qu'ils tendent continuellement à se mettre en équilibre de température avec ces milieux. De là résulte une différence essentielle, au point de vue des origines de l'énergie qu'ils consomment, entre les animaux à sang froid et les animaux à sang chaud.

Il en résulte également cette conséquence qui ne doit pas être oubliée, à savoir que le signe thermique d'une réaction donnée, accomplie chez des animaux à sang froid, n'a pas d'une manière nécessaire la même signification physiologique que chez des animaux à sang chaud.

2. — L'étude chimique et physiologique des végétaux soulève des questions analogues, car ils sont le siège de deux grandes actions contraires : l'absorption de l'acide carbonique et de l'eau, avec émission d'oxygène, laquelle absorbe de la chaleur; et l'absorption de l'oxygène, avec émission d'eau et d'acide carbonique, laquelle dégage de la chaleur; tout cela sans préjudice

des effets thermiques correspondant à l'absorption et à l'excrétion de divers autres principes minéraux et organiques, aux dépens de l'atmosphère, du sol, et des engrais que l'agriculture y ajoute. Insistons toutefois sur cette circonstance que l'influence des phénomènes thermiques intérieurs, sur la température propre des plantes, est d'ordinaire presque insensible, de même chez les animaux à sang froid. Aussi les végétaux sont-ils susceptibles d'emprunter, comme ces derniers, une certaine dose d'énergie calorifique aux milieux ambiants. C'est seulement dans des conditions exceptionnelles, telles que la floraison et la germination, que les végétaux manifestent une certaine élévation de température corrélative de ces actes physiologiques, et produisent une chaleur appréciable, attribuable d'ordinaire à l'absorption de l'oxygène.

Observons enfin que les végétaux n'étant pas aptes à des mouvements spontanés, comme les animaux, ne développent pas de travaux extérieurs sensibles.

Ces oppositions, entre les fonctions thermiques et mécaniques des végétaux et des animaux supérieurs, correspondent avec les caractères également opposés des métamorphoses accomplies dans leurs organismes respectifs. La prédominance

des réactions d'oxydation et de décomposition, c'est-à-dire d'analyse chez les animaux, contraste avec la prédominance des réactions de réduction et de synthèse chez les végétaux : contraste corrélatif avec le signe contraire de la résultante thermique des réactions accomplies dans les deux règnes.

En effet, la chaleur mise en jeu pendant le développement des végétaux ne résulte pas exclusivement, ou à peu près, des énergies chimiques intérieures, comme chez les animaux supérieurs. Au contraire, les formations de principes qui accompagnent le développement des végétaux sont, pour la plupart, endothermiques; c'est-à-dire qu'elles résultent de l'intervention des énergies extérieures : lumière, chaleurs solaire et terrestre, électricité. Celle de la lumière est bien connue et j'ai étudié, dans une longue série de recherches, quelques autres de ces influences, celle de l'électricité en particulier. Il résulte de ces rapprochements que les végétaux sont de véritables accumulateurs des énergies, empruntées aux milieux ambiants et condensées dans leurs tissus sous forme chimique; tandis que ces mêmes énergies sont restituées aux milieux ambiants par les animaux supérieurs, sous diverses formes chimiques, mécaniques et calorifiques.

Ainsi l'origine des énergies mises en jeu dans la vie végétale est plus compliquée que dans la vie animale; cependant elle se ramène aux mêmes principes thermo-dynamiques, c'est-à-dire à ceux que je vais exposer.

Envisageons d'abord la chaleur des êtres vivants, indépendamment de l'intervention des énergies extérieures qui viennent d'être signalées.

3. — Que le travail moléculaire des affinités chimiques intérieures, mises en jeu par le concours des principes immédiats des tissus vivants et des aliments avec l'oxygène et l'eau, venus du dehors; que ce travail, dis-je, soit corrélatif avec la somme des deux genres d'énergies fondamentales, qui viennent d'être signalées, les unes répondant aux travaux mécaniques extérieurs accomplis par l'animal, les autres aux travaux moléculaires intérieurs, tant mécaniques que physiologiques et représentés en définitive par la chaleur que ce même animal produit, c'est ce qui est aujourd'hui généralement admis en principe. Mais, pour préciser davantage cette relation, et pour en faire l'application, soit à l'ensemble des phénomènes vitaux, soit aux actes physiologiques spéciaux, accomplis en divers points de l'économie, il faudrait connaître le dé-

tail exact des mouvements et travaux internes, ainsi que celui des réactions qui se succèdent dans le corps des animaux, et le comparer avec le détail des quantités de chaleur correspondantes : or, c'est là un problème extrêmement difficile et dont on commence à peine à entrevoir quelques éléments, malgré les efforts de plusieurs générations de physiologistes. Il ne rentre pas dans mon plan d'examiner les vues, ni surtout les hypothèses accumulées à cet égard. Je me bornerai à exposer les principes thermochimiques qui dominent ces études.

Observons cependant que, jusqu'à ces dernières années, on s'était borné à traiter le problème, sans tenir compte de ces travaux propres et réactions spéciales ; comme s'il s'agissait simplement d'une oxydation effectuée sur les corps élémentaires qui composent les principes organiques de l'être vivant, et non sur ces principes eux-mêmes, tels qu'ils ont été engendrés par la combinaison préalable des éléments.

4. — En comparant l'oxygène absorbé avec l'acide carbonique éliminé, on en déduisait autrefois, à l'exemple de Lavoisier, le poids du carbone brûlé (équivalent à l'acide carbonique), auquel on ajoutait le poids de l'hydrogène brûlé (évalué comme équivalent à l'excès d'oxygène

consommé). On calculait alors la chaleur développée, en supposant que la production de l'acide carbonique et celle de l'eau ont dégagé la même quantité de chaleur que si ces productions avaient eu lieu au moyen du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène libres. On avait trouvé ainsi ⁽¹⁾, il y a plus d'un demi-siècle, une quantité de chaleur égale aux 9 dixièmes environ de la chaleur réellement cédée par l'animal au calorimètre : résultat suffisant pour montrer que la chaleur animale dépend surtout des réactions chimiques effectuées dans les tissus, mais qui ne saurait être regardé comme la démonstration d'une équivalence rigoureuse. D'ailleurs l'écart deviendrait plus grand, si l'on tenait compte des travaux extérieurs.

Nous verrons plus loin que les recherches les plus récentes, fondées sur les principes qui vont être exposés, ont conduit les physiologistes à une approximation beaucoup plus grande, entre les résultats de l'expérience et les calculs de la théorie.

5. — Pour faire comprendre comment on est parvenu à ce degré d'exactitude, examinons de plus près les bases de ce calcul, tel qu'on l'insti-

(1) GAVARRET. — *De la chaleur produite par les êtres vivants*, p. 221, 1855.

tuait autrefois. Il part d'une hypothèse inexacte.

En effet, les animaux ne brûlent pas du carbone libre et de l'hydrogène libre. D'une part, ils introduisent dans leur corps des aliments, c'est-à-dire des principes organiques très divers, très complexes, et dans lesquels l'état de combinaison des éléments est plus ou moins avancé. D'autre part, les animaux rejettent non seulement de l'acide carbonique, mais aussi de l'urée et d'autres produits excrémentitiels, également complexes.

Dès lors, il convient de tenir compte de l'état réel des corps introduits et des corps rejetés; car c'est la relation chimique entre ces deux ordres de principes qui détermine la quantité de chaleur réellement produite (en supposant d'ailleurs l'état initial et l'état final de l'être vivant identiques).

6. — Rappelons d'abord les énoncés des deux principes fondamentaux ⁽¹⁾ sur lesquels repose le calcul rigoureux de la chaleur animale.

PRINCIPE DES TRAVAUX MOLÉCULAIRES

La quantité de chaleur dégagée dans une réaction chimique quelconque mesure la somme

(1) *Essai de mécanique chimique* t. I. p. 1, 1879.

des travaux chimiques et physiques accomplis dans cette réaction.

PRINCIPE DE L'ÉTAT INITIAL ET DE L'ÉTAT FINAL .

Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques, capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée, par les effets de ces changements, dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système : elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.

Ce principe résulte du précédent, combiné avec le principe des forces vives, ou du principe de l'énergie, qui en est une forme nouvelle. Il n'est pas évident *a priori*; mais il résulte de la concordance de ses conséquences avec l'ensemble des expériences faites en thermochimie, et cette vérification même peut être regardée comme la démonstration expérimentale du premier principe.

7. — Voici quelles en sont les conséquences dans l'étude de la chaleur animale.

Montrons nettement ce dont il s'agit. La chaleur développée pendant la formation et

la vie des êtres organisés, tant animaux que végétaux, peut être, soit mesurée directement, soit calculée. Mais les mesures directes ne sont praticables que dans les cas où la chaleur développée est considérable; il est donc essentiel de pouvoir calculer celle-ci *a priori*, tant comme donnée essentielle des études biologiques, que pour contrôler les théories thermochimiques par les résultats des expériences, toutes les fois que celles-ci sont praticables. Les théorèmes suivants fournissent les bases de ces calculs; ils sont spécialement applicables à la chaleur animale (¹). Ces énoncés d'ailleurs ne sont pas seulement applicables à l'ensemble de l'organisme; mais aussi aux dégagements de chaleur locaux, produits dans l'état normal, ou dans l'état pathologique; à la condition d'en bien définir toutes les circonstances chimiques et mécaniques. Ils s'étendent aussi aux végétaux; bien entendu à la condition de tenir un compte séparé des énergies introduites, dans le système des composés qui les constituent, par les agents extérieurs, tels que la lumière, la chaleur ambiante et l'électricité.

(¹) *Annales de chimie et de physique*. 4^e série, 1865. t. VI, p. 112.

THÉORÈME I

La chaleur développée par un être vivant, pendant une période quelconque de son existence, accomplie sans le concours d'aucune énergie étrangère à celle de ses aliments ⁽¹⁾, est égale à la chaleur produite par les métamorphoses chimiques des principes immédiats de ses tissus et de ses aliments, diminuée de la chaleur absorbée par les travaux extérieurs effectués par l'être vivant.

Ce théorème est une conséquence du second principe fondamental de la thermochimie, énoncé plus haut et relatif à l'équivalence calorifique des transformations chimiques accomplies entre un état initial et un état final déterminés.

1. — Il en résulte que l'entretien de la vie ne consomme aucune énergie qui lui soit propre; c'est-à-dire aucune énergie qui ne puisse être calculée d'après la seule connaissance des métamorphoses chimiques accomplies au sein de l'être vivant, des travaux extérieurs qu'il

(1) L'oxygène et l'eau sont compris dans cette désignation.

effectue, enfin de la chaleur et plus généralement des énergies qu'il développe, ou reçoit. Cette vérité s'applique également aux animaux et aux végétaux, en tenant un compte convenable des énergies extérieures, susceptibles d'intervenir dans leur évolution.

2. — La durée de la vie elle-même et la nature des métamorphoses intermédiaires ne jouent aucun rôle dans le calcul de l'énergie totale nécessaire à son entretien ; pourvu que les états initial et final de l'être vivant et des matières qu'il assimile, ainsi que les énergies extérieures qu'il reçoit, soient exactement connus.

Quelque intérêt que présentent les actes physiologiques intermédiaires et les transformations chimiques ou calorifiques, qui se produisent entre l'entrée et la sortie des substances mises en jeu durant les péripéties de la nutrition, cependant il est certain que ces actes et transformations n'entrent point dans le calcul thermique de la somme totale.

Certes, cela ne veut pas dire qu'on doive en négliger l'étude au point de vue thermochimique ; mais il convient de traiter celle-ci conformément au principe précédent. Pour y parvenir, les phénomènes seront partagés en plusieurs périodes, définies chacune par un état

initial et un état final déterminé; chacune de ces périodes devra être envisagée séparément : le tout conformément aux théorèmes suivants, auxquels chacun des petits cycles partiels, compris dans la somme totale, devra se conformer.

THÉORÈME II

La chaleur développée par un être vivant qui n'effectue aucun travail extérieur pendant une période donnée de son existence — accomplit sans le concours d'aucune énergie étrangère à celle de ses aliments —, est égale à la différence entre les chaleurs de formation (depuis les éléments), des principes immédiats de ses tissus et de ses aliments réunis, envisagés dans l'état physique et chimique même qu'ils possédaient au début de la période envisagée, et les chaleurs de formation des principes immédiats de ses tissus, joints aux principes immédiats contenus dans ses excrétiions; tous ces principes étant envisagés dans l'état physique et chimique qu'ils affectent à la fin de la même période.

1. — Les changements chimiques éprouvés par les principes immédiats des êtres vivants

sont de nature diverse. Ils consistent, soit en oxydations, soit en hydratations et deshydratations, soit en dédoublements. Chacune de ces réactions, étudiée individuellement, peut dégager ou absorber de la chaleur; nous les envisagerons tout à l'heure séparément.

2. — Il résulte de là que le calcul de la chaleur animale ne saurait être établi, comme on l'avait cru autrefois, par la seule connaissance de l'oxygène absorbé pendant la respiration, même jointe à celle de l'acide carbonique expiré.

La connaissance exacte du rapport en volume qui existe entre ces deux substances dans l'état gazeux (*quotient respiratoire*) ne suffit pas davantage, ni pour les végétaux, ni pour les animaux: attendu que cet oxygène n'est employé ni à brûler simplement du carbone libre, comme le supposaient les anciens calculs, ni à former exclusivement de l'acide carbonique gazeux. En fait, l'acide carbonique peut se développer au sein d'un être vivant, sans qu'il y ait absorption d'oxygène; en outre, il peut y demeurer dissous, en tout ou partie, de façon à ne pas se dégager à l'état libre, au moment même où l'oxygène est absorbé.

Aussi le quotient respiratoire ne doit-il être employé dans les études physiologiques qu'avec

beaucoup de réserve. Ses indications, envisagées d'une façon exclusive, sont susceptibles de conduire à beaucoup d'erreurs, parce qu'un semblable rapport ne définit nullement, contrairement à certaines opinions courantes, la nature véritable des principes immédiats qui absorbent l'oxygène disparu, ou qui dégagent l'acide carbonique, dont on constate la mise en liberté. En réalité, le quotient respiratoire ne fournit que des équations chimiques indéterminées; car une multitude de réactions différentes, dégageant les quantités de chaleur les plus dissemblables, peuvent répondre à un même quotient respiratoire. On reviendra sur cette question.

Ajoutons en outre que les réactions d'hydratation, de déshydratation et de dédoublements dégagent ou absorbent de la chaleur, chacune pour son propre compte, comme il sera dit plus loin; ces phénomènes thermiques étant surtout marqués pour les composés de l'ordre des nitriles et pour les réactions assimilables à des fermentations.

Or, il est nécessaire de tenir un compte séparé de tous ces effets, si l'on veut évaluer rigoureusement la chaleur animale pendant une période de vie déterminée, longue ou courte

d'ailleurs; c'est-à-dire qu'il est nécessaire de connaître exactement l'état initial et l'état final du système total, constitué par l'être vivant, ses aliments, l'oxygène qu'il absorbe, l'acide carbonique, l'eau et les substances diverses qu'il rejette.

A fortiori en sera-t-il ainsi pour les quantités de chaleur localisées dans un organe spécial : soit qu'il s'agisse d'une période de temps où l'on réussisse à démontrer — chose difficile — que l'organe est revenu exactement à son état initial; soit encore que l'on établisse quelles variations l'organe a éprouvées dans sa composition chimique.

3. — Pour bien faire comprendre le sens du théorème II, il est utile d'ajouter que les travaux mécaniques accomplis à l'intérieur d'un organisme animal, tels que les battements du cœur, la circulation du sang, les frottements et destructions internes de mouvement, les contractions musculaires qui ne sont accompagnées d'aucun travail extérieur, n'interviennent pas dans le calcul de la chaleur totale, développée pendant un cycle donné; sous la condition toutefois que ces travaux mécaniques ne déterminent aucun changement physique ou chimique permanent dans l'état initial de cet organisme. Ce résultat mérite d'autant plus l'attention qu'il contredit

absolument les opinions des anciens, qui attribuaient la chaleur animale aux frottements intérieurs, opinions dont on retrouve la trace, même chez certains physiciens, jusqu'au milieu du siècle actuel.

De tels travaux intérieurs sont, au contraire, susceptibles d'intervenir lors des productions de chaleur localisées dans un organe déterminé. Mais il est alors extrêmement difficile de définir les phénomènes chimiques correspondants, à cause de la circulation qui répartit sans cesse les composés de nouvelle formation dans l'ensemble de l'économie. Il n'est guère plus praticable de définir les transformations d'énergie, susceptibles d'être transmises au loin par le système nerveux. Il semble, en effet, que ce système joue souvent un rôle analogue à celui des conducteurs électriques, qui transportent l'énergie produite sur un point de l'économie, dans un autre lieu : c'est ce qui paraît résulter du moins de l'étude des actions réflexes qui déterminent certaines métastases et phénomènes de dynamogénie. Souvent aussi la fatigue, traduction de l'usure chimique qui répond à la production de l'énergie, se manifeste dans un organe fort éloigné de celui où se sont accomplis les travaux qui ont consommé cette énergie.

Certaines influences analogues, au point de vue purement thermique, résultent des dissolutions et liquéfactions intérieures de gaz, de liquides, ou de solides, contenus dans l'économie, ainsi que des opérations inverses de solidification et de vaporisation ; bien entendu, à cette condition que tous les corps se retrouvent à la fin dans un état physique et chimique absolument identique à celui qu'ils possédaient au début. Si cet état a changé, il est clair que l'on doit tenir un compte exact de la chaleur mise en jeu dans le changement.

THÉORÈME III. ÉTAT D'ENTRETIEN

La chaleur développée par un être vivant qui ne reçoit le concours d'aucune énergie étrangère à celle de ses aliments et qui n'effectue aucun travail extérieur, pendant la durée d'une période à la fin de laquelle l'être se retrouve identique à ce qu'il était au commencement, est égale à la différence entre les chaleurs de formation de ses aliments (l'oxygène et l'eau étant compris sous cette dénomination) et celles de ses excréments (eau et acide carbonique compris).

Ce théorème peut être appliqué à l'étude d'un

animal adulte, à sang chaud, en état de santé parfaite, qui respire et se nourrit sans varier de poids et sans éprouver de modification appréciable dans son état, au début et à la fin d'une période donnée de son existence.

En toute rigueur, il faudrait même démontrer que la nature et la proportion des principes immédiats constitutifs du corps vivant se retrouvent identiques : démonstration à peu près impossible. Tout que l'on peut faire c'est d'établir la conservation du poids et de l'état général de santé de l'être. C'est sous ces réserves qu'il est permis d'invoquer les observations des physiologistes, telles que celles de Vierordt, d'après lesquelles un animal a consommé, dans un temps donné, 520 litres d'oxygène ; tandis que le bilan de sa nutrition, calculé d'après la composition des aliments et des *excreta*, en aurait exigé 518¹/₄. D'où ressort le fait de la conservation du poids de l'ensemble du corps et des éléments oxydables qui le constituent. Mais si la distribution même de ces éléments entre divers composés était devenue différente à la fin de la période envisagée, la preuve perdrait de sa valeur, au point de vue de la chaleur animale.

La vérification expérimentale du théorème thermochimique qui vient d'être énoncé résulte

encore des mesures et calculs de Rubner, d'après lesquels la chaleur de combustion des *ingesta*, diminuée de celle des *excreta*, rend compte aussi exactement que possible de la chaleur produite, dans une période donnée.

En effet, de telles conditions étant supposées réalisées, le calcul de la chaleur animale devient facile, du moins en théorie, attendu qu'il n'exige pas la connaissance de l'état actuel des principes immédiats de l'être vivant lui-même. Mais ce calcul serait en défaut pour un être qui se développe, tel qu'un embryon, ou un petit enfant; ou bien encore pour un être qui dépérit, tel qu'un malade, ou un vieillard épuisé.

La notion de l'état d'entretien n'est même pas applicable à un adulte à sang chaud, pour une période où il a effectué un travail considérable, capable d'amener une altération profonde dans la constitution chimique de ses tissus, laquelle se traduit par la fatigue et le surmenage. Il ne revient pas alors à son état initial dans l'espace de 24 heures; la fatigue persiste souvent plus longtemps, et l'être vivant continue à éliminer les produits usés pendant plusieurs jours. Dans les cas de ce genre, il faut une période de temps beaucoup plus longue pour que l'on puisse admettre un retour parfait à l'état initial. Ce sont

là des conditions qui n'ont pas toujours été respectées dans les études physiologiques.

Leur influence est bien plus marquée encore chez les animaux à sang froid, tels que les reptiles, qui ne prennent leur nourriture qu'à de longs intervalles, et n'éliminent leurs excréments que d'une façon très espacée et irrégulière. Parmi les reptiles, les crustacés et les animaux à sang froid qui ne périssent pas chaque année, comme le font les insectes, il en est beaucoup qui semblent susceptibles de prolonger indéfiniment leur développement et leur accroissement de poids et de grandeur. Dès lors le théorème de l'état d'entretien ne leur est pas applicable.

Ce sont là des observations également vraies pour les végétaux annuels, qui sont à l'état d'évolution d'abord et d'accroissement incessant, à partir de l'état de graine jusqu'à la floraison ; puis à l'état régressif, jusqu'à la fructification et la marcescence. Elles s'appliquent aussi aux végétaux vivaces et aux arbres, dont la grandeur augmente sans cesse pendant un grand nombre d'années.

On ne saurait non plus employer le théorème de l'état d'entretien pour un organe envisagé isolément, par abstraction, au sein d'un

animal; à moins d'établir l'identité de sa composition chimique au commencement et à la fin de la période envisagée. Soit un muscle, par exemple, durant une période donnée de son activité, on ne saurait arriver à des conclusions exactes, en se bornant à établir une équation entre les corps suivants : oxygène, acide carbonique et glucose du sang, dosés à l'entrée et à la sortie du muscle, tantôt en travail, tantôt en repos.

Cette équation est tout à fait insuffisante. Il faudrait, en outre, faire intervenir : d'une part, la variation inconnue, en proportions et en nature, des principes immédiats contenus dans le muscle, au début et à la fin de la période envisagée; et d'autre part, la variation, également inconnue en proportion et en nature, des principes immédiats contenus dans le sang, à l'entrée et à la sortie de l'organe. Or, cette évaluation est d'autant plus difficile que le sang s'y renouvelle continuellement, pendant toute la durée de la période envisagée. En raison de l'ignorance où nous sommes de l'ensemble et du détail de ces variations, tout calcul chimique et thermique de ce genre demeure conjectural.

THÉORÈME IV. TRAVAUX EXTÉRIEURS

La chaleur développée par un être vivant qui effectue des travaux extérieurs — toujours sans le concours d'une énergie étrangère à celle de ses aliments, et sans éprouver de changement appréciable dans sa constitution physique et chimique —, peut être calculée d'après la différence qui existe entre la chaleur de formation de ses aliments et celle de ses excrétions, diminuée d'une quantité équivalente au travail accompli.

Tel est le cas d'un manœuvre ou d'un homme effectuant l'ascension d'une haute montagne, dans l'hypothèse où ses muscles et ses divers tissus et humeurs n'éprouveraient aucun changement capable de modifier la nature ou la proportion des principes immédiats qui les constituent.

Une telle hypothèse ne paraît d'ailleurs guère répondre aux circonstances réelles d'une semblable ascension, laquelle est accompagnée en général d'un certain surmenage, c'est-à-dire d'une usure des matériaux de l'organisation, traduite par la fatigue et la nécessité d'une réparation plus ou moins prolongée, leur élimination n'étant pas immédiate.

Observons surtout que les travaux extérieurs ne comprennent pas seulement les travaux mécaniques proprement dits, mais aussi la marche, les déplacements du corps, toute lutte contre des résistances extérieures; sans oublier l'aspiration et l'expiration de l'air atmosphérique pendant la respiration, ainsi que les travaux moléculaires accomplis par le fait de l'évaporation de l'eau, dans les poumons et à la surface de la peau.

Il convient de faire rentrer dans la même réserve l'intervention de la chaleur extérieure, dans le cas où l'être vivant se trouverait plongé au sein d'un milieu de température supérieure à la sienne propre. A la vérité, cette condition n'est pas compatible avec le maintien de la vie chez les animaux supérieurs, lorsqu'elle se prolonge indéfiniment. Mais elle est, au contraire, courante dans l'existence des animaux à sang froid et les végétaux.

THÉORÈME V. ÉVOLUTION PROGRESSIVE ET RÉGRESSIVE

Si un être vivant, animal ou végétal, se développe pendant une certaine période de son existence, sans effectuer aucun travail extérieur, l'énergie consommée pendant ce déve-

loppement peut être calculée d'après la différence qui existe entre les deux quantités suivantes :

1° La chaleur de formation de ses aliments, ajoutée à la chaleur de formation des principes constitutifs de l'être vivant, au début de la période envisagée.

2° La chaleur de formation de ses principes constitutifs, ajoutée à celle de ses excrétions, à la fin de la même période.

Pour évaluer cette énergie, on ne doit pas oublier qu'elle est fournie en partie par le système initial des principes constitutifs de l'être vivant et de ses aliments; en partie par les énergies calorifiques, lumineuses, électriques, empruntées ou cédées au milieu ambiant.

Le même calcul s'applique à toute évolution, qu'elle soit progressive ou régressive.

Les théorèmes précédents sont, je le répète, les fondements de la théorie moderne de la chaleur animale.

Ils ont un sens clair et bien défini quand on les applique comme on vient de le faire, à un être vivant pris dans son ensemble.

Les mêmes notions sont également applicables, en principe, aux dégagements et absorptions de chaleur susceptibles de s'accomplir au

sein d'un organe localisé, soit dans des conditions normales, soit dans des conditions pathologiques. Mais, pour cet ordre de phénomènes, les calculs et les raisonnements sont beaucoup plus délicats et les conditions de leur application plus incertaines. En principe, il convient alors d'envisager l'organe étudié comme un tout, et de définir nettement, pour une période de temps déterminé :

1° Son état initial, aux points de vue chimique, physique, mécanique, calorifique, parfois même électrique ;

2° Son état final, aux mêmes points de vue ;

3° Les énergies extérieures qu'il reçoit sous les formes multiples qui viennent d'être signalées ;

4° Les pertes d'énergies qu'il éprouve, sous ces mêmes formes.

Les apports et les éliminations, attribuables à la circulation incessante du sang dans l'organe que nous envisageons ont, à cet égard, une importance capitale chez les animaux supérieurs.

Précisons davantage le point de vue thermo-chimique, je veux dire les réactions oxydantes, hydratantes et autres, développées dans les êtres vivants, et les dégagements de chaleur correspondants.

THÉORÈME VI. OXYDATIONS DIRECTES
ET INDIRECTES

Les oxydations effectuées dans les êtres vivants, par l'oxygène déjà combiné, ne dégagent pas la même quantité de chaleur que les oxydations par l'oxygène libre : la différence est égale à la chaleur dégagée (ou absorbée), lors de la première combinaison.

1. — Ce résultat s'applique immédiatement à la chaleur animale. Il s'applique également à ce que l'on a appelé la *vie sans air*, envisagée comme condition de certaines fermentations.

Soit d'abord la chaleur animale. Les oxydations des animaux supérieurs s'effectuent dans l'épaisseur de leurs tissus, à l'aide de l'oxygène fixé à l'avance sur les globules du sang. Elles y produisent donc en moins toute la chaleur dégagée au moment où l'oxygène a été fixé sur les globules ; quantité que j'ai mesurée et qui forme une fraction notable, le septième environ, de la chaleur de combustion totale des aliments, opérée par le même poids d'oxygène libre.

2. — A la vérité, la chaleur dégagée, au moment de la fixation de l'oxygène sur les globules du sang, se retrouve dans l'évaluation totale de

la chaleur animale ; puisque cette première fixation a lieu dans l'intérieur du corps. La quantité totale de chaleur dégagée demeure donc la même, que si l'oxygène libre agissait directement. Mais cette quantité se partage en deux portions, fort distinctes par leur localisation :

L'une étant dégagée au sein des poumons, en raison de la production de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, éliminés au dehors, à la suite du contact du sang avec l'air, dans les capillaires de cet organe ;

L'autre, au contraire, étant développée dans l'épaisseur des divers tissus, répartis au sein du corps tout entier, c'est-à-dire au lieu même des métamorphoses consécutives ; voire même en plusieurs lieux successifs, si ces métamorphoses ne produisent pas du premier coup une combustion complète.

3. — On vient de voir combien est grand le premier dégagement de chaleur : il semble donc que la température des poumons devrait en être affectée notablement. Mais, en réalité, cette chaleur dégagée dans les poumons n'en surélève pas sensiblement la température, et cela pour deux raisons.

La première, c'est parce qu'elle est compensée en partie sur place par la chaleur absorbée au

moment où l'acide carbonique se dégage, sous un volume gazeux à peu près égal à celui de l'oxygène absorbé. Rappelons que la dernière quantité de chaleur avait été développée en plus dans les tissus, sur le lieu même de la réaction préalable qui a formé l'acide carbonique.

L'autre raison qui modère la température des poumons, c'est que le poids de l'oxygène, fixé à chaque instant sur le sang qui circule dans les capillaires de ces organes, est très petit. En effet, chez l'homme il est voisin de 10 à 12 milligrammes par seconde, dans l'ensemble du réseau pulmonaire. Or la minime quantité de chaleur, ainsi développée à chaque instant, est immédiatement répartie entre tous les organes du corps, par le sang entraîné d'une façon rapide et continue à travers le système circulatoire.

Ses effets ne sauraient donc se concentrer et s'accumuler sur un point limité des poumons.

En outre, il se produit, au sein de l'organisme, des compensations locales, susceptibles de se faire en des endroits très divers, suivant des proportions fractionnées, très inégales d'ailleurs. Tandis que l'oxygène agit dans les tissus à l'état déjà condensé, c'est-à-dire uni à l'hémoglobine du sang, les produits des oxydations locales sont, pour la plupart, des composés in-

termédiaires, distincts de l'eau et de l'acide carbonique, et naturellement liquides, ou dissous, plus rarement solides.

Il en est de même pour les plantes, lorsqu'on calcule l'effet thermique des oxydations, attribuables à l'absorption directe de l'oxygène de l'air et susceptibles de développer non seulement de l'acide carbonique et de l'eau, mais aussi des produits moins oxydés, liquides ou solides, tels que les acides et les aldéhydes, produits susceptibles eux-mêmes de transformations ultérieures.

Une observation spéciale, mais d'une application qui semble fort générale, s'applique aux oxydations effectuées sous l'influence des ferments solubles, dans les plantes ou dans les laboratoires. L'oxygène, en effet, semble s'engager d'abord dans certaines combinaisons intermédiaires, qui le transmettent aux substances oxydables. Tel est le peroxyde d'éthyle, corps transitoire éminemment oxydant, formé par l'action de l'ozone sur l'éther, ou même, plus lentement, par l'action de l'oxygène ordinaire; tel est le cas de l'essence de térébenthine oxydée d'abord à l'air, et qui se régénère en cédant son oxygène à l'indigo. Les oxydations de ce genre sont assimilables aux oxydations accomplies

dans l'économie par l'intermédiaire de l'hémoglobine du sang, prenant l'oxygène libre dans les poumons, pour le transporter et le céder aux principes immédiats de l'organe, en se régénérant elle-même incessamment. Dans les cas de cet ordre toute la chaleur développée peut être calculée comme produite par une oxydation directe, l'hémoglobine et l'essence de térébenthine revenant à un état final identique avec leur état initial. Mais il n'en est pas de même pour les intermédiaires comparables au peroxyde d'éthyle, lequel fixe les éléments de l'eau et se change en alcool, en même temps qu'il cède son excès d'oxygène. Ce sont là des circonstances susceptibles également de se présenter dans le cours des réactions des ferments solubles oxydants.

4. — Tous ces effets sont exothermiques : mais la réduction de l'acide carbonique et de l'eau, avec dégagement d'oxygène et formation d'hydrates de carbone, au sein des végétaux, donne lieu à des remarques inverses : les produits, que cette réduction engendre, n'étant pas formés à partir des éléments libres, carbone, hydrogène et oxygène. C'est ce qu'il est facile de comprendre ; car, en général, la formation des principes végétaux hydrocarbonés par leurs éléments dégage moins de chaleur que celle de l'eau

et de l'acide carbonique, à partir des mêmes éléments. Par conséquent, la métamorphose qui préside à la formation de semblables produits, par exemple à celle des sucres et hydrates de carbone, obtenus par réduction à partir de l'acide carbonique et de l'eau, est endothermique; c'est-à-dire qu'elle réclame le concours de certaines énergies extérieures, empruntées à la lumière, je veux dire à la radiation solaire. Des énergies extérieures d'un ordre analogue interviennent également dans certaines circonstances, lors de la formation des composés azotés dérivés de l'azote libre, sous l'influence de l'électricité silencieuse atmosphérique.

Observons, à un point de vue plus particulier, que la chaleur absorbée sera différente, suivant que l'acide carbonique est emprunté à l'air sous forme gazeuse, ou préalablement dissous dans l'eau; comme il arrive probablement lors de sa décomposition dans les plantes sous une influence chlorophyllienne. L'acide carbonique pourrait même s'introduire, préalablement combiné aux bases sous forme de bicarbonates, avant d'être décomposé au sein de l'être vivant.

La chaleur absorbée varie également, suivant que les principes de nouvelle formation sont produits dans l'économie à l'état dissous, ou bien

éliminés à l'état de sécrétions gazeuses, ou volatiles, liquides, ou solides; enfin dans le cas où les matières génératrices ne sont pas uniquement l'eau, l'acide carbonique et l'azote libre, mais des composés préexistants, susceptibles de former ultérieurement, des principes nouveaux : par exemple, en demeurant combinés avec certains autres composés.

Tel est notamment le cas de la fixation de l'azote libre sur les microbes contenus dans la terre végétale, dans le cas où cette fixation est corrélative, ainsi que je l'ai démontré, de la transformation de certains principes hydrocarbonés, mis à la disposition de ces microbes et utilisés pour leur nutrition ⁽¹⁾. L'énergie mis en jeu dans cette transformation, aussi bien que celle de l'électricité, jouent un rôle essentiel dans la fixation naturelle de l'azote par les principes immédiats des êtres vivants.

5. — Envisageons, en particulier, les faits applicables à la vie sans air, c'est-à-dire aux êtres anaérobies. Ce mot un peu vague et en tout cas trop absolu de vie sans air a été mis en avant pour donner une apparence d'explication à l'ac-

⁽¹⁾ *Annales de Chimie et de Phys.* 6^e série, t. XXX, p. 430.

tion de certains ferments : on supposait ceux-ci susceptibles, d'emprunter l'oxygène nécessaire pour leur développement à des principes oxygénés, au lieu de puiser cet oxygène à l'état libre dans l'atmosphère.

Mais cette opinion que les bactéries se développent aux dépens de l'oxygène combiné, c'est-à-dire en puisant les atomes d'oxygène isolés au sein d'une molécule hydrocarbonée suivant un processus parallèle à celui des animaux supérieurs développés aux dépens de l'oxygène libre, n'a été justifiée jusqu'ici par aucune expérience précise.

En réalité, on a confondu sous ce mot de vie sans air toutes les actions réductrices, effectuées dans les tissus animaux ou végétaux, par quelque cause que ce soit. Ce mot d'ailleurs ne s'applique à aucun degré, ni aux fermentations oxydantes qui exigent le concours de l'oxygène libre ; ni à la vie des cellules qui provoquent la fermentation glucosique du sucre de canne ; ni même à la fermentation alcoolique, envisagée comme un dédoublement des sucres.

Quoi qu'il en soit, si nous examinons les réactions possibles où l'oxygène serait ainsi transporté d'un principe organique, qui éprouve une réduction, sur un autre principe, qui éprouve

une oxydation, un calcul exact montre qu'il peut y avoir :

Tantôt un dégagement de chaleur, produit aux dépens des énergies intérieures des systèmes : ce qui est le cas général des fermentations ;

Tantôt une absorption de chaleur; ce qui exige le concours d'une énergie étrangère, telle que celle de la lumière, ou de l'électricité, ou d'une autre action chimique simultanée et exothermique. Dans tous les cas, la chaleur mise en jeu se calcule en vertu du théorème V, c'est-à-dire en retranchant la chaleur de formation des principes initiaux, de la chaleur de formation des principes finaux.

THÉORÈME VII. OXYDATIONS TOTALES

L'oxydation totale d'un principe immédiat au moyen de l'oxygène libre, c'est-à-dire sa transformation intégrale en eau et acide carbonique, dégage une quantité de chaleur égale à la différence entre les chaleurs de combustion de ses éléments et sa propre chaleur de formation, depuis les mêmes éléments.

1. — En général, dans l'étude de l'état d'entretien, pour la chaleur animale notamment, on doit envisager les aliments comme complète-

ment brûlés, c'est-à-dire changés en acide carbonique et eau; attendu que l'on admet l'identité de l'état initial et de l'état final, périodiquement reproduite pendant une certaine durée de l'existence de l'être. C'est ce qui justifie l'application du théorème.

Il n'est vrai d'ailleurs, même théoriquement, que pour les aliments hydrocarbonés; les aliments azotés n'éliminant presque jamais l'azote en nature. En fait, dans les organismes supérieurs, ce dernier élément est éliminé principalement à l'état d'urée et de quelques autres composés analogues. Pendant le cours de la vie végétale elle-même, l'azote n'est dégagé à l'état libre que dans des conditions exceptionnelles.

2. — Ces réserves faites, passons en revue quelques-unes des conséquences qui résultent du théorème précédent. Ainsi, par exemple, l'oxydation totale de l'alcool du vin, lequel est dissous dans une grande quantité d'eau, change cet alcool en eau et acide carbonique dissous, en dégageant, pour 46 grammes d'alcool, la différence entre la chaleur de combustion de ces éléments, supposés libres, et la chaleur de formation de l'alcool par ces mêmes éléments, c'est-à-dire :

Chaleur de combustion

Pour 24 grammes de carbone dia-		
mant	+ 199,8	Calories
Pour 6 grammes d'hydrogène . .	+ 207	"
Retranchons la formation de l'al-		
cool dissous par ces mêmes élé-		
ments	— 72,4	"
Il reste pour son oxydation . . .	+ 334,4	"

D'une façon plus générale, il résulte de ces notions que la fixation d'un même poids d'oxygène sur un principe immédiat, qu'il change entièrement en eau et en acide carbonique, peut dégager des quantités de chaleur fort inégales. Soit 16 grammes d'oxygène, employés à brûler complètement les corps suivants, avec formation de gaz carbonique et d'eau liquide :

Carbone diamant, dégage	+ 47	Cal, 15
Hydrogène, dégage	+ 69,	0
Carbone et hydrogène, dans les rapports		
d'un corps homologue, formé avec addi-		
tion de $C + H^2 + O^3, \frac{163.3}{3}$, c'est-à-dire		
pour O	+ 54,	4
Glucose cristallisé	+ 56,	1
Acide formique liquide	+ 61,	7
Alcool pur	+ 54,	3
Acide acétique liquide	+ 52,	35
" butyrique	+ 52,	4
" stéarique solide	+ 52,	35
" benzoïque cristallisé	+ 51,	5
" oxalique cristallisé	+ 60,	0
" lactique liquide	+ 54,	9
" tartrique cristallisé	+ 56,	2
" citrique cristallisé	+ 52,	8
" humique	+ 53,	6

Ces nombres sont à peu près les mêmes pour la plupart des acides gras, contrairement à une opinion assez accréditée ; mais ils peuvent différer jusqu'à un sixième en plus pour d'autres composés hydrocarbonés. Ces différences existent, même dans le cas où le volume de l'acide carbonique produit est égal à celui de l'oxygène absorbé, c'est-à-dire où le quotient en volume, $\frac{CO^2}{O}$, est égal à l'unité. Par exemple, l'acide

acétique produirait ainsi + 52,3

et le glucose + 56,4

Les divers hydrates de carbone, glucoses et polyglucosides, dégagent des quantités de chaleur peu différentes, en étant brûlés complètement par un même poids d'oxygène.

Les corps gras naturels s'écartent peu également de l'acide stéarique, sous ce rapport, lorsqu'on oxyde complètement des poids convenables de ces corps par un même poids d'oxygène libre.

On remarquera que les hydrates de carbone, tels que le glucose, dégagent environ 7 à 8 centièmes de chaleur de plus que les acides gras, en consommant un même poids d'oxygène. Le quotient respiratoire varie d'ailleurs bien davantage, étant égal à 1,0 pour les hydrates de carbone, tandis qu'il est voisin de 0,70 pour les corps gras ; toujours dans l'hypothèse d'une

combustion totale. Ce même quotient s'élèverait vers 0,78 pour les albuminoïdes, si la combustion en était complète; hypothèse qui ne répond pas d'ailleurs aux phénomènes véritables, observés chez les animaux.

3. — Les principes azotés donnent lieu à des différences bien plus considérables, lesquelles varient selon la forme que prend l'azote dans la combustion : notamment s'il devient libre, ou bien s'il est éliminé à l'état d'urée. Ce dernier cas devant être traité plus loin séparément, je me bornerai à citer les chiffres suivants, relatifs aux combustions totales où l'azote devient libre.

16 grammes d'oxygène employés à brûler complètement

Combustion des corps azotés

Gaz ammoniac	dégagent + 60, ^{Cal} g
Méthylamine gazeuse	// + 54, 0
Éthylamine liquide	// + 53, 7
Aniline liquide	// + 52, 8
Nicotine liquide	// + 53, 0
Indol	// + 52, 5
Amide formique dissous	// + 53, 4
Amide acétique cristallisé	// + 52, 4
Oxamide cristallisé	// + 49, 2
Urée cristallisée	// + 50, 5
Acide urique cristallisé	// + 51, 3
Asparagine cristallisée	// + 49, 8
Leucine cristallisée	// + 51, 9

Combustion des corps azotés (suite)

Nitrile formique liquide (acide cyanhydrique)	//	+ 63,	7
Nitrile acétique liquide	//	+ 53,	0
Nitrile oxalique gazeux (cyanogène)	//	+ 66,	2
Nitrite glycollique liquide	//	+ 57,	1
Nitrile succinique liquide	//	+ 51,	5
Albumine solide	//	+ 52,	3

4. — En définitive, d'après l'ensemble de ces résultats, un même poids d'oxygène, tel que 16 grammes, employé pour l'oxydation totale d'un principe organique, dégage des quantités de chaleur qui ne diffèrent pas extrêmement entre elles. Elles ne s'écartent d'ailleurs pas beaucoup de la moyenne relative à la somme homologue $C + H^2$ + 54^{Cal},4.

Les écarts les plus grands sont compris, d'une part, entre. 61,7 et 51,5 (composés ternaires hydrocarbonés);
et, d'autre part, entre 66,2 et 49,2 (composés azotés).

Encore les écarts extrêmes s'observent-ils seulement pour les premiers termes des séries, contenant 1 ou 2 atomes de carbone. Si on les néglige, pour tenir compte uniquement des principes les plus répandus, les limites se réduisent entre 56,4 et 51,5

pour les composés exempts d'azote ;
et, pour les composés azotés, entre 54,5 et 51,3 ;
la différence ne s'élevant pas au-delà du douzième de la chaleur totale.

On se rend compte par là des raisons empiriques et fortuites, pour lesquelles on avait cru constater au commencement de ce siècle, que la chaleur animale serait proportionnelle à l'oxygène consommé.

Mais il convient d'observer que de telles différences répondent à des quantités d'énergie considérables, lorsque le nombre d'atomes d'oxygène absorbés est notable ; ainsi qu'il arrive pour les principes à poids moléculaire élevé.

On remarquera encore que les nombres relatifs aux principes azotés seraient à peu près les mêmes que pour les principes exempts d'azote. Mais ce dernier rapprochement a peu d'intérêt pratique, l'azote n'étant pas, en général, éliminé à l'état libre, dans les combustions opérées à la température ordinaire, au sein des tissus vivants.

Une telle circonstance a pour effet d'abaisser la chaleur de combustion des albuminoïdes d'un sixième environ, en supposant la formation de l'urée ; elle l'abaisse même des trois dixièmes chez l'homme, si l'on tient compte de la composition réelle des excréta.

Pour montrer toute l'importance de ces notions, il convient de rappeler que, d'après les chiffres fournis par les chaleurs de combustion totale des matières alimentaires, le rendement en travail de la machine animale serait évalué à 20 centièmes environ.

De même, on a évalué le poids isodynamique des divers aliments à 100 pour la graisse, à 230 environ pour les hydrates de carbone, et même pour l'albumine, etc. ; ces quantités étant supposés telles qu'un animal fournisse le même travail, tandis que son poids absolu demeurerait stationnaire.

Ainsi les chaleurs de combustion fournissent, à ces divers égards, les indications les plus utiles. Cependant elles ne sauraient servir à définir des règles absolues : la pratique introduisant dans ce genre de problèmes des données forts diverses, les unes d'ordre physiologique, les autres d'ordre industriel et économique.

THÉORÈME VIII. OXYDATIONS INCOMPLÈTES

L'oxydation incomplète d'un principe immédiat par l'oxygène libre, dégage une quantité de chaleur égale à la différence entre la cha-

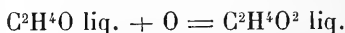
leur de combustion du principe immédiat et celle des produits actuels de sa transformation.

1.— Le cas dont il s'agit est très général : l'oxydation des principes organiques, dans les animaux comme dans les végétaux, s'effectuant par étapes successives, et souvent dans des organes différents, lesquels peuvent devenir ainsi le siège localisé de dégagements de chaleur successifs.

2. — Une même quantité d'oxygène peut dès lors dégager des quantités de chaleur extrêmement inégales, dans le processus des oxydations partielles. Par exemple, une même quantité d'oxygène, en se fixant sur des corps tels que les alcools, pour les transformer en acides correspondants, sans que le nombre d'équivalents du carbone dans le composé nouveau soit changé, dégage des quantités de chaleur qui varient entre des limites fort étendues. Soient les oxydations successives de l'alcool liquide, C^2H^6O :

Un premier atome d'oxygène, 16 grammes, est susceptible de produire de l'aldéhyde liquide $C^2H^6O + O = C^2H^4O + H^2O$, dégage + 56^{Cal},₂ ; si tous les corps étaient dissous (sauf l'oxygène) : on aurait + 57,3.

Un second atome d'oxygène produit de l'acide acétique



et dégage + 60,1 ;

Si tous les corps étaient dissous :

on aurait + 56,9.

Un troisième atome d'oxygène produit l'acide glycollique, $C^2H^4O^3$; soit, tous les corps étant dissous + 39^{Cal},9.

Un quatrième atome d'oxygène produit de l'acide oxyglycollique, $C^2H^4O^4$; soit, tous les corps dissous + 41^{Cal},1.

Un cinquième atome d'oxygène produit l'acide oxalique, $C^2H^2O^4 + H^2O$; soit, tous les corps dissous + 65^{Cal},7.

Enfin, un sixième atome d'oxygène produit définitivement l'acide carbonique, le résultat ultime étant $2CO^2 + H^2O$; soit, tous les corps dissous + 73^{Cal},3.

Si l'acide carbonique prend l'état gazeux, ce nombre tombe à + 63^{Cal},1.

Remarquons que la dernière chaleur dégagée, par un même poids d'oxygène fixé dans ces oxydations successives, rapportées à l'état dissous, varie de + 39^{Cal},9 à + 73^{Cal},3 ; presque du simple au double. Elle va tantôt en diminuant, tantôt en augmentant, à mesure que l'oxydation d'un même principe s'accroît ; et elle se modifie suivant les changements de fonction chimique et de condensation, survenues

dans le carbone de la molécule successivement oxydée.

Ce n'est pas ici le lieu de développer les relations générales qui président à ces variations de fonction et de condensation ; on en trouvera d'ailleurs le détail dans mon ouvrage intitulé : *Thermochimie : données et lois numériques*, tome 1^{er}.

Dans tous les cas, des circonstances analogues sont susceptibles de se produire pour les réactions accomplies au sein des êtres vivants. Rappelons seulement qu'un même poids d'oxygène peut posséder, dans les oxydations incomplètes, un pouvoir thermogène variant de $+ 39^{\text{Cal}},9$ à $+ 73^{\text{Cal}},3$.

Quant au quotient respiratoire $\frac{\text{CO}^2}{\text{O}}$, il est égal à zéro pour les réactions qui ne produisent pas d'acide carbonique : telles sont les cinq premières signalées plus haut ; tandis qu'il devient égal à 4,0 pour la dernière. Ce sont là des variations qu'il convient de ne jamais oublier, surtout lorsqu'on discute les phénomènes thermiques accomplis dans un organe spécial, ou dans un être malade.

En tout cas, il importe de répéter que ce quotient ne fournit aucune notion relative à la nature véritable des principes oxydés.

3. — Entrons dans quelques détails plus circonstanciés, en signalant certaines données spéciales, susceptibles d'applications à la chaleur animale.

Observons d'abord que, dans tous les cas qui vont être présentés, le quotient $\frac{CO^2}{O}$ est nul, quoique la chaleur dégagée et le poids de l'oxygène absorbé soient considérables.

Soit une oxydation déterminant un même changement de fonction, celle d'un alcool en aldéhyde, par exemple (les corps étant envisagés à l'état de pureté) :



La chaleur dégagée dans la série grasse, par la formation du composé $C^nH^{2p}O$, est représentée à peu près par la formule suivante : $+ 58,6 - 1,4n$; c'est-à-dire qu'elle diminue à mesure que l'on opère sur un alcool à molécule plus condensée. Elle serait également moindre pour le premier degré d'oxydation d'un alcool polyatomique : tel que la mannite, changée en glucose, soit $+ 51,3$; que pour l'alcool ordinaire changé en aldéhyde, soit $+ 60,3$.

La transformation d'un alcool en acide donne lieu à des remarques analogues. Ainsi elle four-

On remarquera que ces valeurs sont un peu inférieures au double de celles relatives aux alcools monoatomiques correspondants, lesquels répondent à une consommation précisément double d'oxygène.

La transformation d'un acide monobasique à fonction simple en un acide-alcool, tel que l'acide lactique, par oxydation, dégagerait une quantité de chaleur croissante avec le nombre d'atomes de carbone du composé oxydé; soit pour l'acide oxacétique, $C^2H^4O^3$ $+ 40,6$,
pour l'acide lactique. $+ 44,9$,
pour l'acide oxybutyrique $+ 52,4$.

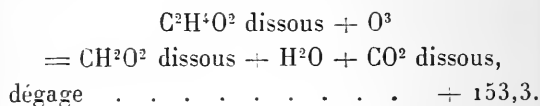
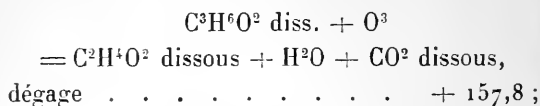
Donnons encore quelques chiffres, en raison de l'importance de cet ordre de réactions, lesquelles paraissent applicables dans l'économie à l'oxydation graduelle des corps gras. La transformation la plus simple, celle d'un acide monobasique en acide bibasique, renfermant le même nombre d'atomes de carbone, tel que celle de l'acide acétique en acide oxalique

$C^2H^4O^2$ dissous $+ O^3 = C^2H^2O^4$ dissous $+ H^2O$,
dégage $+ 146,7$,
celle de l'acide butyrique en acide succinique

$C^4H^8O^2$ diss. $+ O^3 = C^4H^6O^4$ dissous $+ H^2O$,
dégage $+ 163,0$.

D'autre part, une transformation un peu plus

profonde, celle d'un acide en son homologue inférieur par oxydation, telle que



Rappelons que l'on admet l'existence de diverses réactions de cet ordre, dans le cours des oxydations des corps gras effectuées au sein des êtres vivants.

En résumé, une même réaction, opérée sur des corps de même fonction, fournit des valeurs d'ordinaire voisines, lorsqu'elle fixe un même nombre d'atomes d'oxygène. Cependant on observe dans beaucoup de cas de ce genre, une certaine tendance à un dégagement de chaleur de moins en moins considérable, à mesure que l'on opère sur des corps dont la molécule renferme du carbone plus condensé. Les premiers termes des séries, c'est-à-dire ceux qui contiennent 1 ou 2 atomes de carbone, offrent à cet égard les écarts les plus marqués. Les conditions d'isomérisie et de constitution différente troublent la généralité des conclusions, parce qu'elles se multiplient sans

cesse, à mesure que le poids moléculaire augmente; la variété de structure chimique des composés résultants complique ces problèmes et s'oppose à toute conclusion trop générale.

4. — Il ne paraît guère douteux que certains effets thermiques, du genre de ceux que nous venons d'exposer, ne doivent se présenter fréquemment dans les phénomènes chimiques de la nutrition et de la respiration. Ils pourront être invoqués, par exemple, pour expliquer la diversité que l'on observe souvent entre les quantités de chaleur et de travail développées par deux êtres vivants, qui absorbent la même quantité d'oxygène et qui produisent la même quantité d'acide carbonique, mais en consommant des aliments différents.

5. — On peut également expliquer par des faits et des considérations de cette nature comment, avec une même consommation d'oxygène et un même système d'aliments, la chaleur produite dans le corps d'un animal peut varier suivant une proportion considérable, parfois du simple au double. Je fournirai des exemples de cet ordre dans les chapitres relatifs à l'oxydation des albuminoïdes et à la glucogénèse et je montrerai en même temps, par d'autres exemples, quelles variations de volume peut éprouver l'acide carbo-

nique dégagé, pour une même quantité de chaleur produite et une même consommation d'oxygène.

6. — Observons encore que des réactions du même ordre sont susceptibles de se développer, non seulement aux dépens des aliments, mais aussi aux dépens des matériaux mêmes qui constituent le corps de l'animal. Suivant la direction que prendront les phénomènes chimiques accomplis dans l'épaisseur des tissus, sous l'influence de divers agents physiologiques, et particulièrement du système nerveux, on pourra donc observer des productions de chaleur, tantôt locales, tantôt générales, et souvent fort inégales; sans que cependant la proportion d'oxygène consommée dans les actes respiratoires éprouve de changement, et parfois même sans variation dans la quantité d'acide carbonique exhalé.

7. — Si maintenant l'on compare la puissance calorifique des divers groupes de composés organiques, en tenant compte seulement de l'oxygène consommé et de l'acide carbonique produit par leur combustion complète, on arrive à une opposition singulière entre les corps gras, à équivalent très élevé, et les corps moins hydrogénés, ainsi que les corps à poids moléculaire faible. Sous le même poids, les corps gras proprement dits

développent plus de chaleur, parce qu'ils consomment plus d'oxygène. Mais, étant observé un même rapport entre l'acide carbonique et l'oxygène, et plus généralement pour une même quantité d'oxygène consommé, l'avantage est tout entier en faveur des corps peu hydrogénés, tels que les sucres, composés à poids moléculaire considérable, et tels également que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique, qui renferment seulement un ou deux atomes de carbone. Ces derniers, à la vérité, ne jouent guère le rôle d'aliments ; mais cette qualité appartient aux sucres.

Les corps gras fournissent, en général, une quantité de chaleur un peu moindre que leurs éléments combustibles, carbone et hydrogène ; tandis que les autres composés dont je parle fournissent une quantité de chaleur plus considérable que celle de leurs éléments : je veux dire si l'on suppose dans ce calcul, comme on le fait d'ordinaire, que l'oxygène et l'hydrogène renfermés dans de tels composés auraient dégagé, avant la formation du composé que l'on se propose d'oxyder, la même quantité de chaleur que si ces éléments étaient unis sous forme d'eau.

Parmi les changements chimiques opérés sur les principes immédiats des êtres vivants,

les plus simples sont les transformations isomériques, les fixations ou éliminations d'eau, les combinaisons et les dédoublements. Passons en revue les effets thermiques correspondants.

IX. THÉORÈME DES TRANSFORMATIONS ISOMÉRIQUES

Lorsqu'un corps se transforme en un corps isomère ou polymère, c'est-à-dire formé des mêmes éléments, unis dans la même proportion, la chaleur dégagée ou absorbée est égale à la différence entre la chaleur de combustion des deux corps envisagés.

1. — Citons quelques exemples, empruntés à la Chimie générale.

La transformation isomérique du cyanate d'ammoniaque, $\text{CHAzO} \cdot \text{AzH}^3$, en urée, $\text{CH}^4\text{Az}^2\text{O}$, dégage dans l'état dissous. $+ 8^{\text{Cal}},3$.

L'hydrazobenzol, $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^2$, changé en benzidine isomérique, dégage $+ 38,9$.

Ces exemples méritent d'autant plus d'être notés qu'ils appartiennent à la classe des composés azotés.

On pourrait citer également, au moins en principe, le changement du triméthylène, C^3H^6 , en propylène isomère. $(+ 7^{\text{Cal}},7)$

celui du dipropargyle, C^6H^6 , en benzine isomère (+ 69,5)

Ce dernier est accompagné d'une perte de six valences, résultant de la constitution d'un composé cyclique.

Soit maintenant la polymérisation, c'est-à-dire la transformation de plusieurs molécules d'un composé en une seule. Par exemple, le changement de deux molécules d'amyène liquide en une molécule de diamylène liquide

$2C^5H^{10} = C^{10}H^{20}$, dégage . . . + 11 Cal,8 ;

La métamorphose inverse absorberait cette même quantité de chaleur.

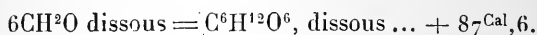
Le changement de trois molécules d'acétylène, $3C^2H^2$ gazeux, en une molécule de benzine gazeuse, C^6H^6 , dégage. . . + 161 Calories.

Le changement de trois molécules d'acide cyanique dissous en une molécule d'acide cyanurique dissous.

$3CHAzO = C^3H^3Az^3O^3$, dégage . . + 50,6.

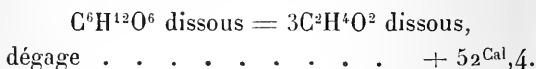
Je signale cet ordre de réactions en principe et pour montrer toute l'étendue du problème ; mais sans pouvoir citer d'exemple bien certain dans les réactions connues des êtres vivants : si ce n'est probablement les condensations multiples des aldéhydes et des principes cellulosiques. Ainsi la transformation de l'aldéhyde méthyli-

que en un glucose, transformation que divers auteurs admettent comme origine des hydrates de carbone dans les organismes végétaux, dégagerait

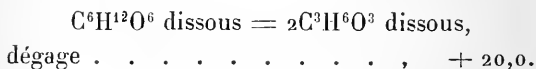


Les principes protéiques paraissent susceptibles de condensations analogues, mais trop peu étudiées jusqu'ici pour y insister spécialement.

3. — Les réactions inverses, c'est-à-dire les transformations de matière sans changement de poids absolu, mais avec abaissement du poids moléculaire, se rencontrent fréquemment chez les êtres vivants. Je citerai notamment le changement du glucose en acide acétique, $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$.



Le changement du glucose, $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$, en acide lactique, $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^3$, par l'action des ferments ou des alcalis



C'est le lieu de rappeler l'apparition de l'acide lactique et la disparition du glucose dans des

muscles en travail ; cette métamorphose étant susceptible d'être accomplie indépendamment de toute oxydation, tandis qu'elle développe une dose notable de chaleur.

Le dégagement de chaleur, observé dans ces conditions, est d'autant plus digne d'intérêt qu'il répond, je le répète, à un abaissement du poids moléculaire, phénomène équivalent à une décomposition. D'après les analogies, il semble qu'il devrait dès lors absorber de la chaleur. Mais cette absorption se trouve compensée et au delà, dans le cas actuel, parce que la réaction est accomplie avec changement dans la fonction chimique : un sucre, c'est-à-dire un alcool-aldéhyde, étant transformé en acide.

La transformation des albuminoïdes insolubles, ou coagulables, en composés peptoniques et autres, solubles et non coagulables, paraît répondre dans certains cas au moins, à des phénomènes de l'ordre de ceux que je viens de citer. Mais cette transformation se complique d'ordinaire d'hydratations et de dédoublements : tous effets imparfaitement étudiés, qu'il importe de signaler ici, au moins en principe.

THÉORÈME X. HYDRATATIONS

Lorsque l'eau se fixe sur un principe immédiat, la chaleur dégagée ou absorbée est égale à la différence entre la chaleur de formation de ce principe par les éléments et celle des composés résultants, diminuée de la chaleur de formation de l'eau.

1. — Par exemple, l'anhydride acétique, $C^4H^6O^3$, en se changeant par fixation d'eau, H^2O , hydraté, en acide, $2C^2H^4O^2$, dégage . . . $+ 7^{Cal},0$

Le lactone lévulique, anhydride plus complexe, $C^5H^6O^2$, en devenant acide lévulique, $C^5H^8O^3$, par fixation d'eau, H^2O , cette fois sans changement dans la condensation du carbone, dégage bien davantage, soit . . . $+ 19^{Cal},9$.

Or divers principes naturels dans les végétaux appartiennent précisément à cette fonction de lactone. Au contraire, on observe dans certains cas des déshydratations accompagnés de dégagement de chaleur : j'en citerai plus loin des exemples.

2. — Signalons maintenant les hydratations avec dédoublements, que l'on désigne aujourd'hui sous le nom d'*hydrolyses*.

Les éthers acétique, oxalique, méthyloxalique, dissous dans l'eau, peuvent fixer les élé-

ments de l'eau, pour se changer en acides et alcools correspondants; ce qui dégage en moyenne, par molécule H^2O d'eau fixée, 2 Calories. Il est de même d'un grand nombre d'autres éthers, peut-être aussi des corps gras naturels. Mais la chaleur de formation de ces dernières et celles des acides générateurs ne sont pas assez bien connues pour décider la question.

Divers glucosides condensés, tels que l'amidon, l'inuline, la cellulose, dégagent également de la chaleur, en fixant les éléments de l'eau pour régénérer des glucoses.

3. — De même, les amides dégagent de la chaleur, en fixant les éléments de l'eau pour se changer en sels ammoniacaux.

Ce dégagement de chaleur par hydratation est incomparablement plus marqué pour les imides et pour les nitriles; c'est-à-dire pour les composés formés avec élimination de plusieurs molécules d'eau, par molécule d'ammoniaque entrée en combinaison.

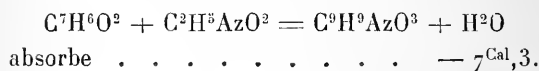
D'après les données des expériences que j'ai faites sur ce point, la régénération du sel ammoniacal d'un acide monobasique par son nitrile dégage en moyenne . + 15 Calories.

La régénération du sel biammoniacal d'un acide bibasique, tel que les acides malonique

et succinique, par le nitrile correspondant, dégage environ + 40 Calories.

Il y a plus : les deux premiers termes de ces deux séries d'acides, c'est-à-dire les nitriles formique et oxalique, pris à l'état pur, dégagent, comme il arrive souvent, encore davantage que les termes suivants : soit + 21 Calories, pour le nitrite formique, et + 59 Calories pour le nitrite oxalique.

Ces notions sont également applicables aux alcalamides, formés par l'union d'un acide et d'un alcali complexe, avec élimination d'eau. Tel est un acide tiré de l'urine des herbivores, l'acide hippurique, formé par la combinaison de l'acide benzoïque avec la glycollamine.



Dès lors la fixation d'une molécule d'eau, et par conséquent la régénération de l'acide et de l'alcali, dégage + 7,3.

Ces réactions méritent d'autant plus d'être signalées qu'elles sont les types de celles qui s'exercent, lorsque les acides de la série aromatique sont introduits dans l'économie humaine, En effet, l'observation prouve que de tels acides sont ensuite éliminés dans l'urine, sous la forme

d'acides dérivés de la glycollamine et congénères de l'acide hippurique.

Remarquons ici que les principes albuminoïdes ont une constitution analogue à celle des nitriles, plutôt qu'à celle des amides : ce qui donne aux relations précédentes quelque importance dans l'étude de la chaleur animale.

Observons en enfin que les phénomènes d'hydratation et de déshydratation sont susceptibles surtout d'intervenir dans les cycles intermédiaires, compris au cours de la période totale d'entretien. Cependant, comme ces phénomènes ne modifient ni la composition élémentaire, ni la dose d'oxygène absorbé, leur existence pourrait modifier l'état final apparent, c'est-à-dire la composition élémentaire des organes, tissus et humeurs animales, sans qu'on s'en aperçut, à moins d'une analyse extrêmement délicate.

THÉORÈME XI. DÉSHYDRATATIONS

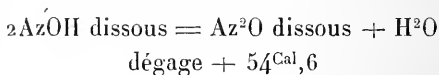
Lorsque l'eau s'élimine aux dépens d'un système de deux principes organiques, ou même d'un principe unique, la chaleur absorbée ou dégagée est la différence entre la chaleur de formation du système initial par les éléments

et celle du système final, accrue de la chaleur de formation de l'eau.

1. — Ce théorème est le réciproque du précédent. Ainsi la formation des éthers, dans l'état dissous à partir des acides et des alcools dissous, absorbe de la chaleur ; de même, la formation des amides et des nitriles, à partir des sels ammoniacaux.

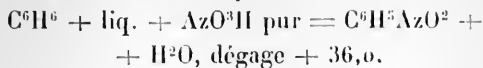
Citons encore la formation des anhydrides et des lactones, à partir des acides. La formation du glucose, à partir des éléments, dégage un peu moins de chaleur que celle d'un poids équivalent de cellulose, qui en diffère par les éléments de l'eau : d'où il suit que la transformation de la cellulose en glucose, par hydratation, dégage de la chaleur, environ + 3^{Cal},2 pour $C^6H^{12}O^6 = 180$ grammes.

Cependant il n'en est pas nécessairement ainsi. Certains anhydrides, en effet, sont formés avec dégagement de chaleur, à partir des acides correspondant. Tel est le protoxyde d'azote, à partir de l'acide hypoazoteux :

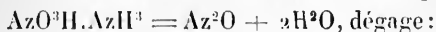


Aussi l'hydratation du protoxyde d'azote ne régénère pas l'acide hypoazoteux.

De même, les composés nitrés, en tant que dérivés de l'acide azotique :



Rappelons que le protoxyde d'azote, en tant que nitrile dérivé de l'azotate d'ammoniaque :



tous corps supposés dissous. . . + 41^{Cal},2.

La déshydratation peut donc, dans certains cas, être accompagnée par un dégagement de chaleur.

Parmi les corps ainsi formés par déshydratation, il en est, tels que les éthers, que l'eau décompose partiellement en sens inverse ; en donnant lieu à des équilibres mobiles, comparables à des dissociations ; cas où une réaction exothermique, due aux énergies chimiques intérieures du système, coexiste avec une réaction endothermique, qui consomme des énergies extérieures, empruntées au milieu ambiant. Les équilibres de cet ordre présentent dans l'économie d'un être vivant un intérêt tout particulier, d'abord parce qu'ils sont susceptibles de servir de pivots aux formations et décompositions de certains corps naturels, notamment les amides, tels que l'acide hippurique et les uréides, dérivés de l'union d'un alcool-alcali

avec un acide. Ces équilibres peuvent également devenir l'une des voies par lesquelles les énergies purement calorifiques du milieu ambiant s'introduisent dans les organismes vivants.

2. — L'ensemble de ces observations est d'autant plus intéressant que les phénomènes d'hydratation et de déshydratation avaient été négligés autrefois, dans les considérations relatives à la chaleur animale; celle-ci étant attribuée exclusivement aux phénomènes d'oxydation. Or, les théorèmes et les faits précédents permettent d'établir que l'ancienne opinion est inexacte et qu'une quantité notable de chaleur peut prendre naissance dans un être vivant, aux dépens de ses aliments et par hydratation ou déshydratation, indépendamment de toute espèce d'oxydation. Le phénomène peut se produire, sans qu'il y ait ni oxygène absorbé, ni acide carbonique formé.

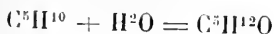
Une thermogenèse notable peut également avoir lieu dans les êtres organisés, par l'effet des combinaisons, ou des dédoublements, ainsi qu'il va être dit.

THÉORÈME XII. COMBINAISONS

Lorsqu'un principe organique se forme par la combinaison de deux autres substances, la

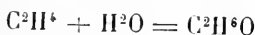
chaleur dégagée (ou absorbée) est égale à la somme des chaleurs de formation des corps générateurs, diminuée de la chaleur de formation de leur composé.

Ainsi, par exemple, on calcule que l'union de l'amylène liquide avec l'eau, pour former l'hydrate d'amylène liquide



dégage + 10^{Cal},1.

L'union de l'éthylène gazeux



avec l'eau liquide, pour former l'alcool ordinaire liquide, dégage + 15^{Cal},5;

Ce dernier chiffre comprend la chaleur d'hydratation, accrue de la chaleur répondant au changement d'état de l'éthylène gazeux.

L'union de l'éthylène, C^2H^4 , et du gaz chlorhydrique, HCl , pour former l'éther chlorhydrique gazeux, $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$, dégage . . . + 31^{Cal}.

Dans la même catégorie de réactions, on peut ranger la polymérisation, dont il a été question au cours de l'un des paragraphes précédents.

THÉORÈME XIII. DÉDOUBLEMENTS

En général, lorsqu'un principe organique se dédouble en deux autres substances (ou un plus

grand nombre), la chaleur dégagée ou absorbée est égale à la différence entre la chaleur de formation des produits et celle du principe initial.

1. — Les exemples que l'on pourrait citer dans les organismes vivants sont innombrables. Ici notamment viennent se ranger :

1° Les phénomènes d'hydratation, signalés plus haut ;

2° Les décompositions par oxydation partielle, également signalées, etc.

3° Les décompositions avec séparation d'acide carbonique, sans oxydation, telles que celles des acides bibasiques, $C^nH^{2n-2}O^4$, en acides monobasiques, $C^{n-1}H^{2n-2}O^3 + CO^2$.

Ce changement a ceci de remarquable, qu'il s'y produit de l'acide carbonique sans absorption d'oxygène. Le quotient respiratoire, $\frac{CO^2}{O}$, y présente donc une valeur infinie; circonstance qui caractérise aussi la fermentation alcoolique.

2. — Rappelons les fermentations, dont il est utile de signaler quelques exemples fondamentaux.

(1) *Transformations d'une molécule condensée en plusieurs molécules monomères :*

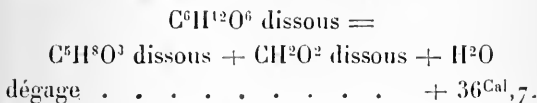
1° Fermentation lactique.

$C^6H^{12}O^6$ dissous $= 2C^3H^6O^3$ dissous ... + 20,0

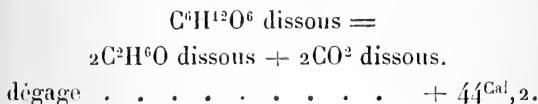
2° Fermentation acétique spéciale

(2) *Dédouplements* :

1° Transformation purement chimique du glucose en acides lévulique et formique

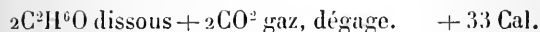


2° Fermentation alcoolique.

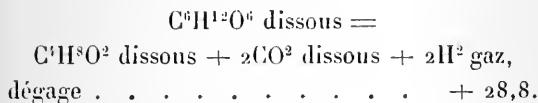


Cette condition est analogue à celle qui est réalisée aux débuts de la fabrication du vin.

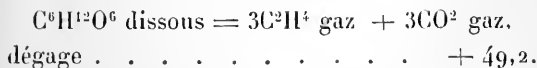
Plus tard, l'acide carbonique prend l'état gazeux, on a alors



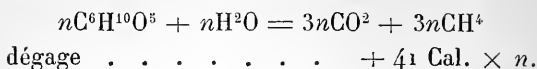
3° Fermentation butyrique



4° Fermentation forménique



Depuis les celluloses, on aurait



Dans les fermentations précédentes, aussi bien que dans le dédoublement d'un acide bi-basique signalé plus haut, l'acide carbonique se forme indépendamment de toute oxydation, et le quotient $\frac{CO^2}{O}$ a une valeur infinie.

On a dit, au contraire, comment dans les oxydations accomplies plus haut, sans qu'il y ait formation d'acide carbonique, ce même quotient présente une valeur nulle. Cependant les diverses réactions qui répondent à ces deux circonstances opposées peuvent dégager des quantités de chaleur parfois considérables.

En admettant la coexistence d'une réaction de la première espèce avec une réaction de la seconde, les deux étant liées, ou indépendantes, il est évident que le quotient respiratoire peut affecter une valeur quelconque, comprise entre zéro et l'infini. La chaleur dégagée peut également varier indéfiniment. D'où il résulte qu'il n'est permis de tirer en physiologie aucune conclusion légitime, fondée sur la seule détermination du quotient respiratoire, soit qu'elle porte sur la nature effective de la réaction chimique accom-

plie dans l'économie, soit sur la quantité de chaleur développée. C'est là une conséquence parfois méconnue : tant en physiologie végétale, par exemple, lorsqu'on a étudié la formation des acides organiques ; qu'en physiologie animale ; par exemple, dans l'étude des transformations chimiques qui accompagnent la contraction musculaire.

Dans aucun cas, on ne saurait se dispenser de l'analyse complète, qualitative et surtout quantitative, des composés qui disparaissent et des composés qui prennent naissance, au cours des actes biologiques fondamentaux des plantes et des animaux.

3. — On voit que toutes les transformations qui viennent d'être définies et où n'intervient aucune oxydation, dégagent de la chaleur : circonstance ignorée pendant longtemps, à l'exception du cas empirique de la fermentation alcoolique. J'ai signalé, en 1865, toute l'importance théorique du dernier cas, au point de vue de la mécanique chimique, en établissant par là que les fermentations n'exigent point le concours d'une énergie extérieure. Ainsi le ferment joue simplement le rôle d'un agent déterminant, sans apporter une énergie propre appréciable, dans cet ordre de phénomènes ; sauf peut-être par

quelque réaction accessoire, c'est-à-dire à la façon de l'allumette qui détermine un incendie.

On voit par ces faits et par ces chiffres combien est intéressant, je le répète, dans l'économie des êtres vivants le rôle calorifique des phénomènes d'hydratation, de déshydratation et de dédoublement.

Ces considérations sont d'autant plus essentielles, au point de vue de la chaleur animale, que la plupart des matières alimentaires sont susceptibles de donner lieu à des phénomènes de cette espèce dans l'économie. On sait, en effet, que les substances alimentaires se rapportent à trois catégories générales :

- 1° Les substances grasses ;
- 2° Les hydrates de carbone ;
- 3° Les principes albuminoïdes.

Or, les principes albuminoïdes peuvent être regardés comme analogues aux amides, ou plutôt aux nitriles. En tant que tels, ils sont capables de donner lieu à des phénomènes calorifiques tranchés, lors de leur hydratation avec dédoublements, ou lors de leur déshydratation avec condensations polymériques, et réunion de plusieurs molécules carbonées.

Les hydrates de carbone, sucres et analogues, etc., peuvent aussi dégager de la chaleur

par leurs seuls dédoublements, condensations et décondensations, toujours indépendamment de toute oxydation.

J'ai cru utile d'exposer avec quelques développement ces faits, ces calculs thermochimiques, et ces rapprochements physiologiques, afin de montrer comment le problème de la chaleur animale doit être entendu aujourd'hui et généralisé. Ils fournissent des indications nouvelles, dont le physiologiste et le médecin auront désormais à tenir compte. L'idée fondamentale énoncée à l'origine par Lavoisier subsiste; mais, comme il arrive toujours dans les sciences, le problème s'est compliqué en se précisant, c'est-à-dire à mesure que l'on a pénétré davantage dans les conditions véritables et dans le mécanisme du phénomène naturel.

Les chapitres suivants seront consacrés à présenter certaines données chimiques expérimentales, d'un ordre général, qui interviennent dans l'étude des phénomènes de la calorification biologique.

CHAPITRE II

CHALEUR DÉGAGÉE PAR L'ACTION DE L'OXYGÈNE LIBRE SUR LE SANG

Lorsque Lavoisier eut reconnu que la chaleur animale est due principalement à un phénomène de combustion, il se posa aussitôt la question de savoir si cette combustion a lieu dans le poumon lui-même, au lieu précis où l'oxygène est absorbé et l'acide carbonique dégagé ; ou bien si elle se produit seulement dans l'ensemble de l'économie, l'absorption de l'oxygène ayant lieu en vertu d'une première réaction aux dépens du sang. L'opinion de Lavoisier varia, à cet égard, plusieurs fois. Après avoir mis en avant, en 1777, l'alternative précédente, il crut ensuite, dans son travail avec Laplace sur la chaleur animale, publié en 1783, pouvoir affirmer que la combustion avait lieu dans le poumon même. Mais quelques an-

nées après, lors des recherches sur la respiration exécutées avec Séguin, il retomba dans les doutes primitifs. Depuis, la question a été tranchée par la découverte de l'action propre des globules du sang sur l'oxygène, et de l'aptitude de l'hémoglobine à former avec ce gaz dans le poumon un composé défini peu stable, qui transporte ensuite l'oxygène au sein des tissus, et le cède aisément aux diverses substances oxydables de l'économie. Les travaux de Cl. Bernard sur un composé analogue, formé par l'union de l'oxyde de carbone et de l'hémoglobine, ont assigné au rôle chimique des globules un caractère encore plus précis.

Mais la question fondamentale de la localisation et du partage de la production de la chaleur, entre le poumon et les autres tissus, est restée indécise, faute de données expérimentales. Ce sont précisément ces données que j'ai essayé de déterminer par des expériences. J'ai mesuré, en effet, la chaleur dégagée lorsque l'oxygène se fixe dans le sang et avant qu'il ait eu le temps de produire de l'acide carbonique.

L'expérience est fort délicate, à cause de la petitesse du poids d'oxygène fixé et des quantités de chaleur produites, de l'élimination de l'acide carbonique, enfin de la difficulté de mesurer

exactement les uns et les autres, dans des conditions simultanées. Voici comment j'opère :

1° *Nature du sang.* — Le sang employé était du sang de mouton défibriné, recueilli à l'abattoir, dans un grand flacon de 4 litres, bouché à l'émeri, qui en a été complètement rempli et clos aussitôt. On l'a laissé vingt-quatre heures, à la température de la chambre (8 à 9°), afin de lui permettre de se mettre en équilibre : condition indispensable pour la précision des mesures. Ce sang était rutilant, au moment où il a été recueilli ; il a pris dans les vingt-quatre heures la teinte brune du sang veineux, en se dépouillant d'oxygène libre, sans éprouver d'autre altération sensible.

2° *Densité et chaleur spécifique du sang.* — La densité de l'échantillon de sang employé dans mes expériences était de 1,057 à 9°. J'en ai déterminé la chaleur spécifique ; ce qui n'a pas eu lieu sans peine, à cause du peu de mobilité du liquide et de la difficulté d'y rendre la température uniforme : j'ai trouvé 0,872.

Voici le détail de cette détermination, faite par la méthode que j'ai coutume d'employer et qui donne pour les liquides des résultats fort exacts, entre des limites quelconques de température et de concentration (*Essai de Mécanique chimique*,

t. I, p. 276). Je crois utile de rappeler la marche de cette détermination.

J'ai opéré d'abord sur l'eau, comme contrôle.

I. — On a pris un flacon de platine, muni de son bouchon et de son thermomètre; on l'a rempli d'eau (50 grammes) et on l'a pesé exactement.

Cela fait, on a élevé la température du flacon vers 50° , en agitant continuellement; on l'a transporté au-dessus d'un calorimètre, renfermant 400 centimètres cubes d'eau. On a noté aussitôt et très exactement la température du thermomètre intérieur au flacon, soit $44^{\circ},60$ (température corrigée); et on l'a immergé à l'instant même dans l'eau du calorimètre, dont la température initiale était de $8^{\circ},71$. La marche du thermomètre calorimétrique avait été suivie auparavant, de minute en minute, pendant cinq minutes.

On a suivi alors la marche des deux thermomètres, en agitant continuellement le flacon de platine. Au bout de six minutes, le thermomètre du flacon marquait $12^{\circ},85$ et le thermomètre du calorimètre $12^{\circ},70$. On enlève, à l'instant précis de la lecture du thermomètre intérieur au flacon, le flacon de platine et l'on continue à suivre la marche du thermomètre calorimétrique, pendant cinq minutes.

On déduit des données observées la chaleur spécifique moyenne de l'eau entre $46^{\circ},60$ et $12^{\circ}70$: soit $1,0031$, estimée en prenant comme unité la chaleur spécifique de l'eau vers 10° . Ce chiffre permet de juger le degré de précision de la méthode.

II. — On a opéré de même avec le sang. Le flacon de platine contenait $52^{\text{gr}},85$ de ce liquide ; il n'en était pas entièrement rempli. On a dû agiter vivement et continuellement, tant pendant l'échauffement préalable que dans l'intérieur du calorimètre, afin d'assurer une égale répartition de la température. On a fait deux expériences, l'une entre $46^{\circ},2$ et 13° , l'autre entre $44^{\circ},7$ et $13^{\circ},5$. Les résultats concordent à un centième près ; précision que le peu de mobilité du fluide n'a pas permis de dépasser. On en a déduit, pour la chaleur spécifique du sang employé, pendant cet intervalle, la valeur : $0,872$.

La chaleur spécifique du sang varie suivant sa composition. D'après un certain nombre d'essais, j'ai trouvé que, pour un sang qui renferme p millièmes d'eau et p' millièmes de matières fixes ($p + p' = 1000$), on peut admettre, comme première approximation de sa chaleur spécifique, la valeur : $p + 0,4 p'$.

3^e Remplissage de la fiole calorimétrique. —

Je prends une fiole calorimétrique ⁽¹⁾ (*fig. 1*).

Je la remplis d'abord d'azote pur, par déplacement. L'azote pur est préparé à l'avance, dans un grand gazomètre.

Cela fait, on pèse la fiole.

Puis on y fait passer 700^{gr} environ de sang, exempt d'oxygène, tiré du grand flacon de 4 litres indiqué plus haut. A cet effet, on remplace rapidement le bouchon de ce flacon par un autre bouchon gar-

ni de deux tubulures, munies chacune d'un tube. L'un de ces tubes plonge

vers le centre du flacon ; l'autre affleure seulement la partie inférieure du bouchon. On refoule le sang dans la fiole, à l'aide d'une pression

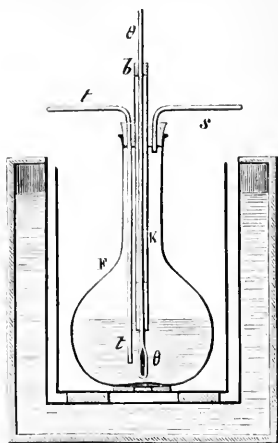


Fig. 1. — Fiole calorimétrique.

9, Thermomètre calorimétrique; *b*, petit bouchon; *t*, tube par lequel arrive le gaz; *s*, tube de sortie; *F*, fiole; *K*, large tube par lequel pénètre le thermomètre. — Le sang doit remplir les trois quarts ou les quatre cinquièmes de la fiole.

⁽¹⁾ *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 230.

d'azote, tiré du gazomètre et agissant par le moyen du tube le plus court.

Le sang remonte dans le tube profond; l'orifice extérieur de ce dernier est ajusté, à l'aide d'un tube de caoutchouc, avec un tube de verre libre, que l'on fait arriver vers le centre de la fiole calorimétrique.

Celle-ci peut être ainsi remplie, sans que le sang vienne en contact avec l'air, la fiole étant garnie à l'avance avec de l'azote. Quand elle est pleine de sang, aux cinq sixièmes au moins, on arrête le refoulement du sang et l'on enlève le tube qui l'amène; en évitant avec soin qu'aucune goutte de sang tombe sur la fiole, ou même sur les parois intérieures de son col.

On fait ensuite circuler de nouveau de l'azote pur dans le col de la fiole, de façon à n'y pas laisser pénétrer d'air; puis on ajuste le bouchon de celle-ci, muni de son thermomètre calorimétrique et de ses deux tubulures; ces dernières étant obturées extérieurement par de très petits cônes de liège.

4^o *Première pesée.* — On pèse le tout, sur une balance sensible au milligramme.

Les poids apparents de sang employés ont été, dans deux expériences, les suivantes : 655^{gr},340 et 692^{gr},100.

Ces poids doivent être corrigés d'un gramme environ, en raison de la perte de poids du liquide dans l'air : mais cette correction, facile à faire d'ailleurs, peut être négligée, eu égard à l'ordre de grandeur des limites d'erreur des expériences.

Elle n'affecte point d'ailleurs l'évaluation du poids des gaz absorbés ou perdus, laquelle est la donnée fondamentale.

5° *Saturation du sang avec de l'azote.* — La fiole remplie et pesée, on fait passer, à travers le sang qu'elle renferme, un courant d'azote pur, saturé d'humidité, pendant quinze minutes, à raison d'un demi-litre à un litre environ d'azote. On agite continuellement la fiole et on lit pendant ce temps, de minute en minute, le thermomètre calorimétrique immergé dans le sang.

Quant à l'azote, au sortir de la fiole, il traverse un premier tube à ponce sulfurique, où il abandonne la vapeur d'eau dont il est saturé, et un second tube à chaux sodée, où il abandonne l'acide carbonique emprunté au sang. Ces deux tubes eux-mêmes ont été, au préalable et avant leur première pesée, remplis d'azote sec. Leur accroissement de poids donne le poids de l'eau et de l'acide carbonique entraînés. La pesée de ces diverses quantités, jointe aux mesures thermométriques, fournit les données nécessaires aux

corrections de l'expérience qui va être faite avec l'oxygène. L'azote doit être saturé d'humidité à l'avance, afin qu'il ne puisse pas enlever de vapeur d'eau au sang.

6° *Secondes pesées.* — Après un quart d'heure, on arrête le courant d'azote. On bouche les tubulures et l'on pèse de nouveau, au milligramme, la fiole calorimétrique (avec son thermomètre). Le poids de celle-ci a diminué d'une certaine quantité, laquelle doit représenter l'acide carbonique entraîné par l'azote : la vapeur d'eau emmenée par ce gaz étant précisément égale à celle qu'il a apportée, puisqu'il en était saturé à l'avance et que la température est exactement la même (à quelques centièmes de degré près).

7° *Contrôle.* — On tire de là un *premier contrôle*, le poids perdu par la fiole devant être précisément le même que le gain du tube à chaux sodée : ce que j'ai observé, en effet, dans toutes les expériences.

En effet, j'ai trouvé, dans les essais qui vont suivre :

I. Perte de poids de la fiole	08 ^r ,020
Poids de l'ac. carbonique entraîné .	0, 021
II. Perte de poids de la fiole	0, 023
Poids de CO ² entraîné	0, 0225
III. Perte de poids de la fiole	0, 011
Poids de CO ² entraîné	0, 010

Ceci montre que le sang n'a point fixé, ni perdu d'azote, pendant le cours des mesures.

Second contrôle. — Le rapport entre le poids perdu par la fiole et le poids de la vapeur d'eau entraînée simultanément dans un gaz inerte, tel que l'azote (et recueillie dans le tube à ponce sulfurique), permet de contrôler si, dans l'essai qui va suivre, l'oxygène donne lieu à un excès d'acide carbonique, produit par une réaction propre du sang, pendant la durée et à la température même des expériences.

Par exemple, j'ai trouvé, vers 9°,5 :

I. *Première expérience.* — Dans un courant d'azote initial :

Acide carbonique entraîné (tube à chaux sodée)	0 ^{gr} ,021
Vapeur d'eau entraînée simultanément (tube à ponce sulfurique)	0, 0084

Dans un courant d'oxygène dirigé aussitôt après, j'ai trouvé :

Acide carbonique entraîné	0 ^{gr} ,0385
Vapeur d'eau entraînée simultanément.	0, 0162

On déduit de l'essai fait avec l'azote que, d'après le poids d'acide carbonique obtenu en présence de l'oxygène, le poids de la vapeur d'eau correspondante aurait dû être 0^{gr},0154 : ce qui concorde.

La vapeur d'eau entraînée étant proportionnelle au volume du gaz qui l'a traversée lentement, dans des conditions similaires, tant avec l'oxygène qu'avec l'azote, et le poids de l'acide carbonique ayant été trouvé par expérience proportionnel à celui de la vapeur d'eau dans les deux cas ; il en résulte que l'oxygène dégagé au dehors ⁽¹⁾ a déplacé l'acide carbonique du sang, dans les conditions et à la température (9 à 10°) de l'expérience, précisément comme l'avait fait l'azote, gaz inerte, c'est-à-dire proportionnellement à son propre volume.

II. — Dans une *seconde expérience*, on a obtenu de même, dans un courant d'azote initial :

Acide carbonique entraîné	0gr,0225
Vapeur d'eau entraînée simultanément.	0, 0080

Dans un courant d'oxygène, dirigé immédiatement après :

Acide carbonique entraîné	0gr,0456
Vapeur d'eau entraînée simultanément.	0, 0162

nombres proportionnels aux premiers.

III. — Dans une *troisième expérience*, on a

(1) La portion d'oxygène qui a été absorbée par le sang ne concourt pas à l'entraînement de la vapeur d'eau.

obtenu, à 10°,4, dans un courant d'azote initial :

Acide carbonique entraîné	0gr,0101
Vapeur d'eau entraînée simultanément.	0, 0057

Dans un courant d'oxyde de carbone, dirigé immédiatement après :

Acide carbonique entraîné	0gr,032
Vapeur d'eau entraînée simultanément.	0, 0159

Les rapports de la vapeur d'eau à l'acide carbonique entraîné sont, comme précédemment, les mêmes très sensiblement avec les deux gaz, azote et oxyde de carbone.

Ainsi l'oxygène n'exerce pas, *dans la courte durée et à la température de ces expériences*, d'action chimique sensible ultérieure à son absorption : je dis d'action capable de produire de l'acide carbonique en dose appréciable, dans ces conditions. Ce point étant essentiel, j'ai cru utile de m'étendre sur sa démonstration.

Revenons maintenant à l'expérience principale.

8° *Action de l'oxygène sur le sang.* — On replace la fiole dans le calorimètre et l'on suit pendant quelques minutes la marche du thermomètre, lequel n'a pour ainsi dire pas varié pendant la pesée. On fait alors arriver dans la fiole, à travers le sang, bulle à bulle, un courant

d'oxygène *sec*, pendant quinze minutes, à raison d'un litre environ, et l'on dirige ensuite le gaz à travers les tubes à ponce sulfurique et à chaux sodée, qui absorbent la vapeur d'eau et l'acide carbonique déplacés. Le thermomètre est lu de minute en minute, et l'on en prolonge la lecture pendant quelques minutes, après que le courant gazeux a cessé. On emploie de l'oxygène *sec*, afin de ne pas avoir à tenir compte de la vapeur d'eau qu'il pourrait apporter.

Pendant cette opération, accompagnée d'une agitation continuelle, le sang devient rutilant et reprend toutes les apparences du sang artériel.

9° *Pesées finales.* — Quand elle est accomplie, on détache les tubes à ponce sulfurique et à chaux sodée, on y remplace l'oxygène par de l'azote *sec*, et on les pèse : ce qui fournit les poids de l'eau et de l'acide carbonique entraînés.

D'autre part, on soulève légèrement le bouchon de la fiole calorimétrique et l'on fait passer rapidement dans son col, au-dessus du liquide et sans toucher ce dernier, de l'azote humide ; de façon à remplacer au moyen de ce gaz, par déplacement, les 50 centimètres cubes à 100 centimètres cubes d'oxygène contenus dans le col. L'opération n'exige que peu d'instant. On rebouche aussitôt la fiole calorimétrique et on la pèse au

milligramme. L'accroissement de poids de la fiole, plus celui des tubes à ponce sulfurique et à chaux sodée, donnent le poids de l'oxygène fixé sur le sang. Rappelons que, dans toutes mes expériences, le rapport entre le poids de la vapeur d'eau et celui de l'acide carbonique a été trouvé tel qu'il répond à un simple déplacement de ce gaz, par l'excès d'oxygène, pareil à celui que produit l'azote, et sans qu'il intervienne dans la formation de l'acide carbonique aucune oxydation spéciale sensible, à la température et pour la durée de l'expérience.

10° *Chaleur dégagée dans l'action de l'oxygène sur le sang.* — Il ne reste plus qu'à faire le calcul de la chaleur dégagée, à l'aide des données précédentes et suivant nos règles ordinaires. A cette chaleur, il convient de joindre une certaine correction, due à la chaleur de vaporisation de l'eau entraînée et à celle de l'acide carbonique précédemment dissous dans le liquide ; quantités évaluables d'après les données déjà connues. Cette correction ne s'élevait pas, dans les expériences actuelles, à plus du septième de la valeur totale, ainsi qu'il va être montré plus loin.

Voici le détail des déterminations.

I. — Sang : 620 centimètres cubes ; c'est-à-dire très exactement : 655^{gr},340.

Le poids total du système (le col de la fiole étant rempli d'azote et garni de ses tubes, bouchons, thermomètres), est taré d'abord avec le concours d'une fiole pareille, mais vide, et en opérant sur une balance capable d'apprécier un kilogramme à un demi-milligramme. Puis on introduit le sang et l'on pèse de nouveau.

II. — La valeur en eau du système a été trouvée la suivante :

Sang	571,5	réduit en eau
Fiole	21,0	Id.
Parties des tubes plongées dans la fiole, et partici- pant à son échauffe- ment ⁽¹⁾	4,1	Id.
Thermomètre	1,6	Id.
	<u>598,2</u>	

III. — On se propose de faire passer dans la fiole et à travers le sang un courant régulier d'azote pur, saturé de vapeur d'eau. Les gaz seront dirigés, en sortant de la fiole, à travers un premier tube en U, contenant de la ponce imbibée d'acide sulfurique et destinée à absorber la vapeur d'eau.

(1) Cette portion est évaluée d'après la pesée de la totalité de chaque tube et la mesure de la longueur entière de celui-ci, comparée à la longueur qui pénètre dans la fiole. Le bouchon n'est pas compté.

Puis vient un second tube en U, contenant de la chaux sodée en petits grains, laquelle est destinée à absorber l'acide carbonique. Ces deux tubes ont été remplis d'azote sec et pesés séparément dans cet état, sur une autre balance sensible au $\frac{1}{10}$ de milligramme.

IV. — Le thermomètre étant en équilibre de température avec le liquide, on en a suivi la marche au préalable, avant le passage de l'azote.

0	minute	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	9°,255
1 ^{re}	//	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	9, 260
2 ^e	//	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	9, 265
3 ^e	//	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	9, 270

V. — On fait alors passer l'azote à travers le sang, bulle à bulle, en agitant continuellement la fiole, d'un mouvement rotatoire dirigé suivant un plan presque horizontal. En vue de cette agitation, le col de la fiole est saisi sur une portion de sa longueur avec deux plaques de liège, creusées en demi-cylindre et serrées au moyen d'une pince à écrou, à long manche horizontal.

Ce dernier manche repose librement sur l'enveloppe de feutre ⁽¹⁾ de mon enceinte calorimé-

(1) *Traité pratique de Calorimétrie chimique*, p. 56.

trique ; il est tenu et remué à la main, qui se trouve complètement en dehors de cette enceinte et sur le côté ; de façon que le rayonnement de la main ne puisse exercer aucune influence sur la fiole.

VI. — Les températures qui suivent ont été prises dans ces conditions, pendant le passage de l'azote. Leur marche répond à des effets complexes, à savoir : l'échauffement de la fiole par les rayonnements ambiants, tel qu'il est défini empiriquement par les mesures ci-dessus ; l'entraînement de l'acide carbonique, déplacé par l'azote, et la dissolution de ce dernier gaz : entraînement et dissolution minimales d'ailleurs. Quant à la vaporisation de l'eau, elle ne joue aucun rôle appréciable, l'azote en étant saturé à l'entrée comme à la sortie, la température étant sensiblement constante, et le volume même de l'acide carbonique déplacé étant, comme on va le voir, trop minime pour qu'il ait pu entraîner une dose pondérable de vapeur d'eau.

VII. — Quoi qu'il en soit, voici les résultats observés pendant le passage de l'azote : résultats intéressants parce qu'ils vont servir de base aux corrections consécutives, lesquelles s'appliquent à des conditions toutes pareilles :

Températures observées :

5 ^e minute		9°, 280
6 ^e "		9, 285
7 ^e "		9, 290
8 ^e "		9, 296
9 ^e "		9, 300
10 ^e "		9, 306
11 ^e "		9, 312
12 ^e "		9, 317
14 ^e "		9, 330
16 ^e "		9, 340
20 ^e "		9, 360

VIII. — On arrête alors le courant d'azote et l'on pèse sur les balances : la fiole, d'une part, à un demi-milligramme près, et, d'autre part, les 2 tubes à ponce sulfurique et à chaux sodée, séparément, à $\frac{1}{10}$ de milligramme. On a trouvé ainsi :

Perte de poids de la fiole.	0gr, 020
Gain du tube à ponce sulfurique . . .	0, 0084
Gain du tube à chaux sodée.	0, 0210

On voit que la perte de poids de la fiole est sensiblement représentée par le poids de l'acide carbonique recueilli ; c'est-à-dire que l'azote n'a pas entraîné d'autre produit volatil. Le poids de la vapeur d'eau entraînée permet d'évaluer le volume de l'azote, au moins approximativement ; il montait à 1 litre environ dans cet essai.

On remarquera encore que la marche du thermomètre a été sensiblement la même, soit que

l'on ait abandonné la fiole à elle-même, soit que l'on y ait fait passer de l'azote : ce qui est un nouveau contrôle, non absolu d'ailleurs.

IX. — Les pesées terminées, on a remplacé la fiole dans l'enceinte calorimétrique et, au bout de quelque temps, on a repris l'expérience. On a d'abord suivi la marche du thermomètre, sans aucun courant gazeux, mais en agitant la fiole comme ci-dessus :

39 ^e minute		9°,42
41 ^e "		9, 43
43 ^e "		9, 45
48 ^e "		9, 47

X. — On fait alors passer dans la fiole, à travers le sang, un courant d'oxygène sec et pur, en agitant la fiole continuellement. Le sang reprend rapidement une teinte rutilante. Voici les températures observées :

49 ^e minute		9°,48
50 ^e "		9, 49
51 ^e "		9, 51
52 ^e "		9, 53
53 ^e "		9, 54
54 ^e "		9, 56
55 ^e "		9, 58
56 ^e "		9, 59
60 ^e "		9°,63
62 ^e "		9, 645
64 ^e "		9, 66

XI. — On arrête le courant d'oxygène ; mais on continue à agiter la fiole et à lire le thermomètre. L'action de l'oxygène continue, quoique plus faiblement : elle s'exerce aux dépens du gaz contenu dans le col de la fiole :

65 ^e minute		9 ^o ,67
66 ^e "		9, 68
69 ^e "		9, 697

XII. — A ce moment, on soulève légèrement le bouchon de la fiole ; on y introduit par un tube flottant, en évitant très soigneusement de toucher le sang, un courant d'azote pur, mais humide, et l'on fait passer environ un quart de litre de ce gaz dans la partie supérieure de la fiole, de façon à y remplacer rapidement l'oxygène par de l'azote. On rebouche aussitôt la fiole et on la pèse au demi-milligramme.

XIII. — On a trouvé :

Accroissement de poids de la fiole (oxygène, diminué des poids de l'eau et de l'acide carbonique)	0 ^{gr} ,118
Gain du tube à ponce sulfurique (eau) .	0, 0162
Gain du tube à chaux sodée (acide carbonique)	0, 0385
Somme.	<u>0, 1727</u>

XIV. — Le premier gain représente l'oxygène fixé, diminué du poids de l'acide carbonique, déplacé par l'excès d'oxygène, et de celui de la va-

peur d'eau, entraînée simultanément. Le dernier poids n'a pas été compensé cette fois, comme avec l'azote, par la vapeur d'eau apportée par l'oxygène, parce que ce gaz a été employé sec, tandis que l'azote était saturé d'humidité.

Le poids de l'oxygène fixé s'élève donc réellement à 0^{gr},1727.

Cela fait 125 centimètres cubes d'oxygène, dans les conditions de l'expérience ; c'est-à-dire 26^{vol},2 d'oxygène pour 100 volumes de sang. Ces nombres sont voisins de ceux qui sont donnés dans les Traités de Chimie physiologique pour la saturation, par l'oxygène, de sangs de densité analogue.

Le gaz éliminé est ici de l'acide carbonique simplement déplacé, sans que l'oxygène ait eu le temps d'en former une dose appréciable par son action propre. Ceci résulte, ainsi qu'il a été dit plus haut, de l'identité sensible du rapport entre le poids de l'acide carbonique et celui de l'eau, entraînés simultanément : d'une part, par l'azote :

$$\text{soit} \quad \frac{21,0}{8,4} = 2,5 ;$$

d'autre part, par l'oxygène :

$$\text{soit} \quad \frac{38,5}{16,2} = 2,4,$$

pendant les deux périodes successives de l'expérience.

Il est donc permis d'attribuer toute la chaleur produite à l'absorption proprement dite de l'oxygène.

Enfin le poids de la vapeur d'eau entraînée permet de calculer approximativement le volume de l'oxygène, qui a traversé le sang sans être absorbé; ce volume s'élevait sensiblement à 2 litres, dans cette expérience.

Ces données définissent les phénomènes physico-chimiques relatifs aux gaz.

XV. — Examinons maintenant la mesure calorimétrique correspondante.

Pendant le passage de l'oxygène, la température s'est élevée entre la 48^e et la 64^e minute, c'est-à-dire pendant seize minutes : de 9°,47 à 9°,66.

D'autre part, après la fin du passage de l'oxygène, la réaction a continué encore pendant les cinq minutes suivantes, aux dépens de l'oxygène renfermé dans le col de la fiole, jusqu'au moment où l'on a expulsé celui-ci par un courant d'azote : ce qui a porté, en tout, en vingt-et-une minutes, la température à 9°,697. L'élévation totale a donc été de : + 0°,227.

Mais ce nombre doit être corrigé de l'influence

due au réchauffement extérieur. D'après les résultats observés lors du passage du courant d'azote, ce réchauffement, observé pendant quinze minutes, a été de $+ 0^{\circ},08$; soit pour vingt-et-une minutes : une élévation de $0^{\circ},112$, chiffre qu'il convient de retrancher du précédent.

L'effet dû à l'oxygène est donc, en définitive,

$$0,227 - 0,112 = + 0^{\circ},115.$$

Nous avons dit plus haut que la masse échauffée, réduite en eau, vaut $598,2$.

La chaleur dégagée est donc, en définitive, $68^{\text{cal}},79$.

Mais ce nombre doit être accru de deux quantités : la première correspond à la chaleur absorbée par la vaporisation de l'eau, dans la portion d'oxygène qui a traversé le sang sans être absorbé. Dans la manière de procéder, décrite plus haut, cette vaporisation est compensée pour l'azote, qui est humide, mais non pour l'oxygène, qui est sec. Le poids de l'eau ainsi vaporisée dans le courant d'oxygène, à $9^{\circ},6$, a été trouvé par expérience égal à $0^{\text{gr}},0162$; ce qui répond, d'après la chaleur de vaporisation déterminée par Regnault ⁽¹⁾, à $9^{\text{cal}},71$ absorbées.

(1) $606^{\text{cal}},5 - 0,7 t$ entre 0 et 100° , pour 1 gramme.

D'autre part, une certaine dose d'acide carbonique, soit $0^{\text{gr}},0385$, a été déplacée du liquide par le courant d'oxygène, phénomène physique qui répond à une certaine absorption de chaleur. Pour en tenir compte exactement, je ferai observer d'abord qu'une absorption de chaleur, due à une cause analogue, est déjà comprise dans la correction faite plus haut, d'après les chiffres observés pendant le passage préliminaire du courant d'azote. Celui-ci ayant déplacé en quinze minutes $0^{\text{gr}},021$ d'acide carbonique ; en vingt-et-une minutes, il aurait déplacé $0^{\text{gr}},029$. Or, l'oxygène ayant déplacé dans le même temps $0^{\text{gr}},0385$ d'acide carbonique, il n'y a lieu de tenir compte, dans la correction complémentaire, que de la différence : soit $0^{\text{gr}},0095$. Pour faire cette petite correction, j'admettrai que l'acide carbonique ainsi déplacé absorbe la même quantité de chaleur qu'il dégagerait, en sens inverse, en se dissolvant dans l'eau pure, soit 5 600 calories pour 44 grammes, d'après mes mesures. Cela fait, pour $0^{\text{gr}},0095$ d'acide carbonique : $1^{\text{cal}},21$; valeur qui peut être regardée comme applicable aux conditions actuelles sans erreur sensible. Les deux corrections relatives à l'eau et à l'acide carbonique, étant réunies, n'atteignent que

10^{cal},92 ; c'est-à-dire un peu moins du septième du chiffre total observé.

En définitive, nous trouvons :

Chaleur dégagée, sensible	+ 68 ^{cal} ,79
Chaleur absorbée, répondant à la vaporisation de l'eau	9, 71
Chaleur absorbée, répondant au dégagement de l'acide carbonique	1, 21
Total	79 ^{cal} ,71

XVI. — Ce chiffre répond à 0^{gr},1727 d'oxygène absorbé, dans l'expérience précédente. Si nous le rapportons à 16 grammes d'oxygène, nous trouvons + 7^{Cal},481; ou pour le poids moléculaire,

$$O^2 = 32^{\text{gr}} : + 14^{\text{Cal}},96.$$

II. — Voici une seconde expérience que je décrirai plus sommairement, car la marche en a été toute semblable à la précédente; mais j'en fournirai toutes les données expérimentales.

II. *Sang* : 692^{gr},100, par pesée

Valeur en eau du sang.	603,5
Fioles, tubes, thermomètres, etc.	26,7
Valeur totale en eau.	630,2

Période préliminaire, sans courant gazeux.
(Marche du thermomètre)

1 ^{re} minute	9°,57
5 ^e "	9°,60

Courant d'azote humide.

7 ^e minute		9 ^o ,605
10 ^e »		9, 62
12 ^e »		9, 63
15 ^e »		9, 645
18 ^e »		9, 66
22 ^e »		9, 683

On pèse la fiole, qui a perdu : 0^{sr},023.

Le tube à ponce sulfurique a gagné 0^{sr},008 (eau).

Le tube à chaux sodée a gagné 0^{sr},225 (acide carbonique).

On voit que le poids trouvé pour l'acide carbonique répond sensiblement à la perte de poids de la fiole.

D'après le poids de la vapeur d'eau, le volume de l'azote qui a traversé la fiole s'élevait à peu près à 1 litre. On replace la fiole dans l'enceinte calorimétrique :

45 ^e minute		9 ^o ,70
49 ^e »		9 ^o ,72

On fait passer l'oxygène dans le sang, en agitant continuellement :

50 ^e minute		9 ^o ,73
51 ^e »		9, 74
53 ^e »		9, 76
56 ^e »		9, 79
61 ^e »		9, 85
63 ^e »		9, 86
66 ^e »		9, 90
69 ^e »		9, 92

On arrête le courant d'oxygène :

70 ^e minute	9°,925
72 ^e »	9°,94

On expulse l'oxygène libre, resté dans le col, par un courant d'azote, sans toucher au sang, puis l'on pèse :

Accroissement du poids de la fiole . .	08 ^r ,105
Gain du tube à ponce sulfurique (eau) .	0, 0162
Gain du tube à chaux sodée (acide carbonique)	9, 0456
Somme	08 ^r ,1668

Cette somme est égale au poids de l'oxygène fixé dans la fiole.

Elle répond à 120^{cc},9 de ce gaz, dans les conditions de l'expérience ; ce qui fait 18^{vol},3 d'oxygène absorbé pour 100 volumes du sang mis en expérience : nombre voisin de celui de la première détermination.

Le rapport du poids de l'acide carbonique à celui de l'eau entraînée : d'une part, par l'azote :

$$\text{soit} \quad \frac{22,5}{8,0} = 2,8 ;$$

d'autre part, par l'oxygène :

$$\text{soit} \quad \frac{45,6}{16,2} = 2,8,$$

est le même pendant les deux périodes successives : ce qui montre que, dans les conditions de l'expérience, l'oxygène n'a pas eu le temps de

former de l'acide carbonique aux dépens du sang : la portion de ce gaz qui est entraînée étant déplacée par une simple action physique pendant la seconde période, comme pendant la première.

Donnons maintenant les calculs calorimétriques. L'élévation de température correspondant au passage de l'oxygène pendant 23 minutes (72-49) est

$$9^{\circ},94 - 9,72 = + 0^{\circ},220.$$

D'autre part, pendant le passage de l'azote, le gain par réchauffement extérieur a été de $9^{\circ},63 - 9,59 = 0^{\circ},083$ en dix-sept minutes. Pour vingt-trois minutes, cela fait $0^{\circ},112$.

L'effet propre dû à l'oxygène est donc

$$0,220 - 0,112 = 0^{\circ},108.$$

La masse échauffée réduite en eau vaut $630,2$;

La chaleur dégagée est donc $68^{\text{cal}},06$.

D'autre part, le poids de l'eau vaporisée, à $9^{\circ},9$, soit $0^{\text{gr}},0162$, répond à $9^{\text{cal}},71$ absorbées.

L'acide carbonique dégagé s'élève à $0^{\text{gr}},0456$, avec une absorption de chaleur correspondante. Mais une partie de cette chaleur est déjà comprise dans la correction du refroidissement, déduite des résultats obtenus avec l'azote (voir p. 89). Cette portion serait, pour vingt-trois minutes, de $0^{\text{gr}},0326$. Restent seulement $0^{\text{gr}},013$

d'acide carbonique non compensé, répondant à $1^{\text{cal}},65$.

En définitive, on a :

Chaleur dégagée, sensible.	$69^{\text{cal}},06$
Chaleur absorbée, répondant à la vaporisation de l'eau	9, 71
Chaleur absorbée, répondant au dégagement de l'acide carbonique	1, 65
Total.	<u>$79^{\text{cal}},42$</u>

Ce chiffre répond à $0^{\text{gr}},1668$ d'oxygène absorbé pendant l'expérience. Si nous le rapportons à 16 grammes d'oxygène, nous trouvons : $7^{\text{Cal}},66$; ou, pour le poids moléculaire

$$\text{O}^2 = 32 \text{ grammes} : + 15^{\text{Cal}},32.$$

Les deux déterminations ont donné, en définitive :

I	+ $14,96$
II.	+ $15,32$
Moyenne	<u>+ $15^{\text{Cal}},19$</u>

Telle est la chaleur dégagée pendant l'absorption de l'oxygène par le sang, et indépendamment des réactions chimiques ultérieures, susceptibles de produire de l'acide carbonique.

Ce chiffre est notable et comparable à la chaleur de formation de composés oxygénés véritables, formés en vertu d'affinités faibles, tels que l'oxyde d'argent, lequel dégage pour 32 grammes d'oxygène, précisément + 14 Calo-

ries; ou le bioxyde de baryum (depuis la baryte) :
 $+ 24^{\text{Cal}},2$; ou bien encore le bioxyde de plomb
 (depuis le protoxyde) : $+ 24^{\text{Cal}},5$, etc.

CHALEUR DÉGAGÉE PAR L'ACTION DE L'OXYDE DE CARBONE SUR LE SANG

Avant d'examiner les conséquences qui résultent des données précédentes, au point de vue de la chaleur animale, je donnerai encore les résultats des mesures semblables que j'ai faites avec l'oxyde de carbone et le sang. Deux déterminations ont été faites, en opérant exactement comme pour l'oxygène. J'en présenterai seulement les données essentielles, le détail étant semblable à celui des expériences précédentes :

III. *Sang* : $727^{\text{gr}},300$

(Après 24 heures de conservation)

Valeur en eau du système 660,6

1° Courant d'azote :

Perte de poids de la fiole $08^{\text{r}},011$

Gain du tube à ponce sulfurique 0, 0057

Gain du tube à chaux sodée 0, 0101

2° Après le passage de l'oxyde de carbone (2 litres environ) :

Gain de la fiole $08^{\text{r}},072$

Gain du tube à ponce 0, 0159

Gain du tube à chaux sodée 0, 0320

Oxyde de carbone fixé $08^{\text{r}},1199$

Soit 99^{cc},2 dans les conditions de l'expérience; c'est-à-dire pour 100 volumes de sang : 14^{vol},6 d'oxyde de carbone.

Rapport $\frac{\text{CO}^2}{\text{H}^2\text{O}}$ 1 ^{re} période (Az)	1,9
// 2 ^e période (CO)	2,0
Température initiale	10°,37
Après 15 minutes (passage du courant d'azote)	10, 43

Nouvelle température, après pesées .	10°,46
Après 15 minutes (passage de l'oxyde de carbone). . . .	10, 617
2 minutes après l'arrêt du courant gazeux	10, 626

$$\Delta t \text{ brut} = 0^{\circ},166$$

Correction, d'après la période préliminaire de 15 minutes

$$\text{Pour 17 minutes : } 0^{\circ},068$$

$$\Delta' t \text{ corrigée} = 0^{\circ},098$$

Cette élévation de température est due à l'oxyde de carbone. Elle répond à 64^{cal},74

Vaporisation de l'eau 9, 54

Déplacement de l'acide carbonique non compensé. . . . 2, 55

Somme. . . . 76^{cal},83

Ce nombre rapporté au poids moléculaire

$$\text{CO} = 28^{\text{gr}},$$

équivalent à + 18^{cal},03

IV. Sang : 669^{gr},000

(Après 48 heures de conservation ; le sang n'offre pas d'odeur de putréfaction)

Valeur en eau du système 609,5

Courant d'oxyde de carbone :

Gain de la fiole 0^{gr},073

Gain du tube à ponce 0, 0120

Gain du tube à chaux sodée 0, 0413

Oxyde de carbone fixé 0^{gr},1263

Soit 104^{cc},4 ; c'est-à-dire pour 100 volumes de sang :
16^{vol},5 d'oxyde de carbone.

Température initiale 9°,940

Après 6 minutes (courant d'azote) 9, 964

Nouvelle température 9°,95

Après 15 minutes (courant d'oxyde
de carbone). 10°,13

2 minutes après arrêt 10, 143

$$\Delta t \text{ brut} = 0°,193$$

Pour 17 minutes : 0°,068

$$\Delta' t = 0°,125$$

Ce chiffre répond à 7^{cal},19

Vaporisation de l'eau 7, 20

Déplacement de CO², non compensé 3, 70

Somme 87^{cal},09

Pour CO = 28^{gr} + 19^{Cal},30

On a donc :

III. 18^{Cal},03

IV. 19, 30

Moyenne 18^{Cal},66

Telle est la chaleur dégagée pendant l'absorption de 28^{gr} d'oxyde de carbone par le sang.

Ce chiffre est de l'ordre de grandeur du chiffre observé avec l'oxygène, mais un peu supérieur, comme on pouvait s'y attendre : la combinaison d'hémoglobine et d'oxyde de carbone étant, d'une part, dissociable par le vide, comme celle de l'oxygène ; mais l'oxyde de carbone déplaçant, d'autre part, l'oxygène, dans la dernière combinaison. Les nombres observés sont donc d'un ordre de grandeur conforme aux prévisions de la théorie.

PROPORTION DE LA CHALEUR ANIMALE
CORRESPONDANTE A L'ABSORPTION
DE L'OXYGÈNE PAR LE SANG

Attachons-nous maintenant à la combinaison de l'oxygène avec le sang. Le nombre $+ 15^{\text{Cal}},2$ représente la chaleur dégagée dans cette réaction, telle qu'on peut l'admettre accomplie au sein du poumon, au moment de la réaction du sang sur l'oxygène gazeux ⁽¹⁾, et indé-

(1) Les réactions qui pourraient s'effectuer ultérieurement dans le parenchyme des poumons, au même titre que dans celui des autres organes, c'est-à-dire par suite de réactions chimiques spéciales à la nutrition, ne sont pas comprises dans cette évaluation.

pendamment des actions chimiques susceptibles de produire l'acide carbonique. C'est à peu près le septième de la chaleur d'oxydation du carbone amorphe, par le même poids d'oxygène + 97^{Cal},65 ; chaleur d'oxydation qui fournit, d'après les faits connus, une première estimation approchée de la chaleur animale.

La chaleur animale peut donc être décomposée en deux parties : une première portion, le septième environ, se dégagerait dans le poumon, au moment même de la fixation de l'oxygène, tandis que les six autres septièmes se développeraient au sein des divers organes de l'économie, par les réactions proprement dites d'oxydation et d'hydratation. Je n'ai pas besoin d'insister sur l'importance de cette détermination, qui résout pour la première fois un problème de répartition de la chaleur animale posé depuis un siècle.

Ce problème, à son tour, en a soulevé un autre, celui de l'élévation de la température du sang dans le poumon, question diversement résolue jusqu'ici. Il ne pouvait en être autrement ; car je vais montrer, en m'appuyant sur les données nouvelles présentées ci-dessus, que le sang peut être tantôt refroidi, tantôt réchauffé dans le poumon, au moment de l'absorption de l'oxygène, suivant les conditions de température

et d'état hygrométrique du milieu ambiant, et sans doute aussi, suivant les conditions normales ou pathologiques du milieu intérieur. Mais les échauffements, aussi bien que les refroidissements, attribuables à la simple absorption de l'oxygène et aux phénomènes concomitants, ne sauraient, dans l'état normal, s'écarter beaucoup d'un dixième de degré : ce qui explique les difficultés rencontrées par les physiologistes qui ont cherché à les mesurer. Entrons dans le détail.

La quantité $+ 15^{\text{Cal}},2$ est strictement applicable à la chaleur dégagée au moment où 32^{gr} d'oxygène se fixent sur le sang dans le poumon : *je dis pour le cas où l'on respire dans une atmosphère saturée d'humidité, à la température du sang, c'est-à-dire vers 37° .* De telles conditions sont réalisées souvent sous les tropiques : je les ai observées moi-même à Assouan, dans la Haute-Égypte, sur le Nil, vers minuit. Mais il convient d'en déduire la chaleur absorbée par la réduction en gaz de l'acide carbonique, préalablement dissous, et pris sous un volume à peu près égal à celui de l'oxygène : soit $+ 5^{\text{Cal}},6$, en adoptant le chiffre observé avec l'eau pure ; ce qui réduit à $+ 9^{\text{Cal}},6$ la chaleur réellement dégagée pendant l'absorption de 32 grammes d'oxy-

gène. Dans ce cas, le sang éprouvera dans le poumon, par le fait de l'absorption de l'oxygène, une *élévation de température* voisine de un dixième de degré, pour la richesse en plasma définie par la densité ci-dessus. En effet, on trouve, par un calcul facile, une élévation de $0^{\circ},093$ pour 100 centimètres cubes du sang défini plus haut (densité = 1,057); en supposant qu'il absorbe 22 centimètres cubes d'oxygène à 37° . *A fortiori*, la température du sang s'élèverait-elle dans le poumon, si la température ambiante de l'air saturé de vapeur d'eau était plus haute. Il convient enfin d'ajouter à cette élévation de température celle que pourront produire les réactions développées ultérieurement dans le parenchyme du poumon, indépendamment de l'absorption initiale de l'oxygène.

Au contraire, supposons une *température ambiante de 0°* , un air absolument privé de vapeur d'eau, et une respiration telle que l'air soit rejeté au dehors, saturé d'humidité et à la température du sang, telle que $+ 37^{\circ}$; admettons, en outre, que l'air cède 4 centièmes de son volume d'oxygène au sang, en gagnant 4 centièmes d'acide carbonique. Dans ce cas, le calcul montre que l'échauffement de l'air, qui répond à l'absorption de 32 grammes d'oxygène,

absorbe environ 6 Calories, et sa saturation par la vapeur d'eau, + 15 Calories : en tout + 21 Calories. La chaleur mise en jeu dans les poumons par l'absorption de l'oxygène, envisagée séparément, sera donc . . . $+ 9,2 - 21,0 = - 11^{\text{Cal}},8$.

Si elle agissait seule, ces conditions répondraient à un *abaissement de température* du sang, d'un dixième de degré environ.

Ainsi l'absorption de l'oxygène tend à élever la température du sang dans le poumon ; tandis que les productions de l'acide carbonique gazeux et de la vapeur d'eau tendent, au contraire, à l'abaisser.

La température de l'air ambiant agit dans un sens ou dans l'autre, suivant qu'elle est plus élevée ou plus basse que celle de l'être vivant. L'influence de l'air varie d'ailleurs, suivant son degré hygrométrique.

Les conditions de la vie normale, dans nos climats, sont, en réalité, intermédiaires entre ces conditions extrêmes ; et il serait facile de démontrer que l'air pris à 15°, à un terme un peu inférieur à son degré de saturation hygrométrique, et sortant des poumons avec une température de 30° — ce qui est voisin des conditions moyennes de la vie humaine parmi nous — ; donne lieu à des effets à peu près compensés, au point de

vue de l'élévation de la température du sang. Cette compensation a lieu, comme il arrive d'ordinaire, en vertu d'une sorte de balancement naturel, qui tend à maintenir l'équilibre physiologique entre d'étroites limites. Mais on peut réaliser, à cet égard, des conditions fort diverses : surtout si l'on fait intervenir, en outre, certaines circonstances pathologiques, qui diminuent ou qui accroissent la dose relative de l'oxygène consommé aux dépens de l'air.

Je ne veux pas pousser plus loin l'examen des questions, soulevées par les déterminations numériques de la chaleur réellement dégagée pendant l'absorption de l'oxygène par le sang. Les physiologistes sauront, mieux que moi, en développer toutes les conséquences.

CHAPITRE III

CHALEUR DE FORMATION ET DE COMBUSTION DE L'URÉE ET DE L'ACIDE CYANIQUE

I. CHALEUR DE COMBUSTION DE L'URÉE

L'étude thermochimique de l'urée offre un intérêt exceptionnel. En effet, l'urée est, après l'acide carbonique, la principale forme sous laquelle le carbone est éliminé au dehors de l'économie. Pour l'azote, c'est même la forme fondamentale d'élimination. Il est donc fort intéressant de savoir à quelle quantité de chaleur développée répond la production de l'urée dans les organes : cette quantité dépendant à la fois de la chaleur de formation de l'urée et de celle des principes qui l'engendrent. Tel est le problème que nous nous sommes proposé de résoudre, aucune combustion directe de l'urée par l'oxygène libre n'ayant été mesurée jusqu'ici.

L'urée employée a été séchée d'abord à 100°. Dans cet état, un dosage d'azote, par la méthode de Dumas, a fourni, en centièmes :

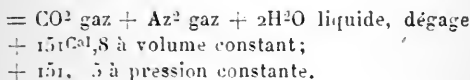
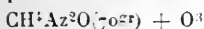
Azote.	46,8
Calcul	46,7

Le produit était donc pur, comme l'examen de ses propriétés générales permettait d'ailleurs de l'affirmer.

La *combustion de l'urée* a lieu facilement dans la bombe calorimétrique, sans donner lieu à aucune complication. Trois combustions, exécutées sur les poids de 1^{er},039 ; 0^{es},7968 ; 0^{es},9301 respectivement, ont fourni, pour un gramme d'urée :

	2526cal,5
	2533, 8
	2530. 1
Moyenne	2530cal,1

On en conclut que la réaction rapportée au poids moléculaire, $\text{CH}^1\text{Az}^2\text{O} = 60$ grammes :



Nous avons essayé de contrôler ce chiffre, en oxydant l'urée par le brome, dans un milieu alcalin : soit en opérant avec l'urée introduite

daus une solution d'hypobromite, préparée à l'avance : soit en ajoutant le brome à un mélange de soude et d'urée, dissoutes à l'avance et mélangées. On a opéré, en outre, dans chacun de ces deux cas, tantôt avec un excès d'hypobromite, tantôt avec un excès d'urée. Quelle qu'ait été la marche suivie, nous avons trouvé que l'oxydation n'est jamais complète : les nombres obtenus, tant dans le dosage volumétrique de l'azote à froid que dans les mesures calorimétriques, ont fourni des valeurs trop faibles et des écarts de 4 à 10 centièmes avec la valeur réelle, répondant aux poids employés ; aussi croyons-nous inutile de donner le détail de ces essais.

Quoi qu'il en soit, on déduit des données ci-dessus, qui sont tout à fait rigoureuses :

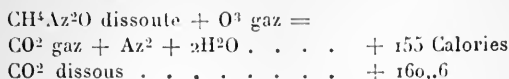
La *chaleur de formation de l'urée*. Nous en tirons, en effet



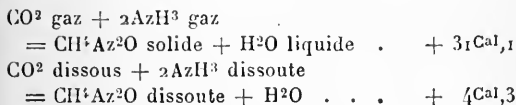
La *chaleur de dissolution moléculaire* de l'urée, vers 11°, en opérant sur 6 grammes d'urée et 400 centimètres cubes d'eau (deux essais concordants), a été trouvée : — $3^{Cal},58$.

La *chaleur de formation* de l'urée dissoute, dans l'eau pure, ou dans l'urine, est donc, d'après cette donnée : + $77^{Cal},2$.

La chaleur de combustion de l'urée dissoute s'en déduit également :



On déduit encore les données suivantes, relatives à diverses réactions intéressantes, qui concernent la formation de l'urée, envisagée comme amide carbonique :



Supposons maintenant l'acide carbonique et l'ammoniaque combinés au préalable, sous la forme de carbonate d'ammoniaque dissous. D'après mes expériences, cette combinaison dégage, suivant la dilution et le degré inégal de dissociation du sel (¹), de $+ 10\text{Cal},7$ à $+ 12\text{Cal},3$.

Dès lors, la formation de l'urée, au moyen du carbonate d'ammoniaque dissous, deviendrait endothermique, précisément comme celle des amides en général. Elle absorberait de

$$- 6\text{Cal},4 \text{ à } - 8 \text{ Calories :}$$

Ce qui explique pourquoi elle n'a pas lieu directement.

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 232.

Au contraire, la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque dissous dégagerait : de $+ 6^{\text{Cal}},4$ à $+ 8$ Calories ;

Le tout conformément à ce qui arrive d'ordinaire pour l'hydratation des amides et des éthers.

On s'explique dès lors comment cette transformation a lieu si aisément, sous l'influence de ferments spéciaux, en donnant lieu :

Soit à la fermentation ammoniacale, en dehors de l'économie ;

Soit à l'urémie, dans l'être vivant.

Dans le cas où cette métamorphose serait localisée au sein d'un organe particulier, le rein ou la vessie par exemple, elle serait susceptible d'y développer une température exceptionnelle.

La chaleur qui répond à la transformation isomérique du cyanate d'ammoniaque en urée peut être évaluée dans l'état de dissolution à $+ 8^{\text{Cal}},3$, comme on va le montrer.

II. CHALEUR DE FORMATION DE L'ACIDE CYANIQUE ET DE L'URÉE

La chaleur de formation de l'acide cyanique dissous dans l'eau et sa chaleur de neutralisation par les bases n'ont pas encore été mesurées, en raison de la transformation rapide des dissolu-

tions de cet acide. La chaleur de formation du cyanate d'ammoniaque est cependant très intéressante à connaître, le cyanate d'ammoniaque étant isomérique avec l'urée et transformable dans ce composé même.

Je vais montrer comment on peut déduire les deux quantités de chaleur, relatives à la formation de l'acide cyanique et du cyanate d'ammoniaque, de la chaleur de formation du cyanate de potasse par les éléments; quantité que j'ai réussi à déterminer, en dissolvant le cyanate de potasse dans l'eau et en traitant la liqueur par l'acide chlorhydrique : ce qui donne lieu à diverses réactions, aboutissant à un état final tel que la liqueur renferme du chlorure de potassium, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide carbonique.

En étudiant de plus près la succession de ces réactions, j'ai pensé que l'on pouvait en déduire la chaleur même de neutralisation de l'acide cyanique par la potasse et l'ammoniaque et, par suite, sa chaleur de formation dans l'état dissous et celle du cyanate d'ammoniaque.

Je me suis appuyé sur ce fait bien connu que les acides faibles combinés aux bases alcalines, à l'état de sels dissous, sont déplacés immédiatement, en totalité ou sensiblement, par les

acides forts; ce qui arrive très généralement dans les cas où il ne se forme pas de sels acides. Ceci étant admis, on peut calculer la différence des chaleurs de neutralisation. Pour que le calcul soit tout à fait rigoureux, il serait nécessaire d'opérer dans le calorimètre par la méthode réciproque, c'est-à-dire en opposant tour à tour chacun des deux acides au sel potassique, sodique ou ammonique de l'autre, dans des conditions identiques de dilution et de température⁽¹⁾. Mais un acide faible ne produit, en général, que des effets thermiques très petits, en agissant sur les sels potassique, sodique, ou ammonique, d'un acide fort (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXX, p. 490, 491, 493, 499); dès lors, on peut négliger ces effets dans une première approximation. La remarque est essentielle, quand il s'agit d'un acide instable dans sa dissolution aqueuse, et que l'on ne peut opposer directement au sel potassique de l'acide fort.

Ceci étant admis, faisons agir divers acides étendus sur le cyanate de potasse dissous : le premier effet de leur action sera de déplacer l'acide cyanique, qui se transformera ensuite. Il

(1) *Essai de Mécanique Chimique*, t. I, p. 59.

s'agit de saisir, à l'aide du thermomètre, ce premier effet, c'est-à-dire la mise en liberté de l'acide cyanique, et de le distinguer des transformations consécutives.

En conséquence, j'ai pris 81^{gr},1 de cyanate de potasse, CAzKO, pur et bien cristallisé ; je les ai dissous dans un volume d'eau tel que la liqueur occupât 2 litres ; j'ai pris ensuite 300 centimètres cubes de cette liqueur, que j'ai mélangés, à 23°, avec 300 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (HCl = 2 litres).

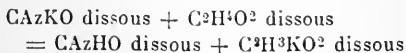
J'ai opéré de même, avec 300 centimètres cubes d'acide acétique



de même encore, avec une dose équivalente d'acide borique (B²O³ = 6 litres).

Dans tous les cas, j'ai observé la marche du thermomètre, en m'attachant surtout au premier effet.

I. — Celui-ci a pu être reconnu distinctement au bout d'une demi-minute à une minute, avec l'acide acétique. Au bout de ce temps la variation du thermomètre étant de + 0°,265, on conclut des chiffres mesurés que la réaction suivante



répondrait à + 1^{Cal},9.

Pendant la minute suivante, un nouvel effet a dégagé seulement $+ 0^{\text{Cal}},4$; pendant la troisième minute le dégagement de chaleur s'est accru : $+ 1^{\text{Cal}},1$, etc. Ces nouveaux dégagements résultent évidemment de réactions étrangères au déplacement même de l'acide cyanique par l'acide acétique.

En admettant, comme je l'ai fait plus haut, que le premier dégagement réponde uniquement (ou principalement) au déplacement de l'acide cyanique, la chaleur de neutralisation de ce dernier sera égale à

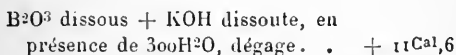
$$+ 13,3 - 1,1 = + 12^{\text{Cal}},2.$$

II. — Une expérience similaire, faite avec l'acide chlorhydrique, a produit une transformation beaucoup plus rapide qu'avec l'acide acétique et telle qu'il n'a pas été possible d'y saisir l'indice certain d'une distinction entre le simple déplacement et la décomposition complète. Cependant, calculée telle quelle, elle fournirait pour le déplacement une valeur comprise entre 1 et 2 Calories; c'est-à-dire pour la chaleur de neutralisation de l'acide cyanique, un chiffre compris entre 11 et 12 Calories.

III. — L'acide borique, au contraire, n'a déterminé aucune réaction thermique sensible, en réagissant sur le cyanate de potasse; la tempé-

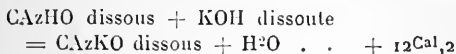
rature du mélange ayant été trouvée $+ 22^{\circ},420$, au lieu de $+ 22^{\circ},421$ calculée, et cette température demeurant ensuite invariable (sauf les effets très petits d'un refroidissement normal).

Cette absence de réaction conduit à une conclusion remarquable : à savoir que l'acide borique ne déplace pas l'acide cyanique, le cyanate de potasse conservant en sa présence la même stabilité qu'en présence de l'eau pure. Si l'on observe que

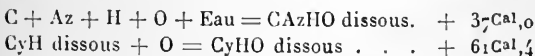


on est autorisé à admettre que la chaleur de neutralisation de l'acide cyanique dissous, par la potasse également dissoute, surpasse cette valeur : ce qui est conforme au résultat observé avec l'acide acétique.

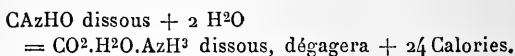
Nous admettrons donc, comme valeur approchée,



La chaleur même de formation du cyanate de potasse par les éléments étant connue, on déduit de là, par un calcul facile, la chaleur de formation de l'acide cyanique lui-même par les éléments ; soit



La transformation de l'acide cyanique dissous en bicarbonate d'ammoniaque dissous



C'est là un résultat qu'il convient de rapprocher de la chaleur d'hydratation des nitriles (Berthelot et Petit : *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XVIII, p. 140). Il explique la grande instabilité de l'acide cyanique en présence de l'eau.

Cherchons maintenant à évaluer la chaleur de formation du cyanate d'ammoniaque dissous, et, par suite, sa chaleur de transformation en urée. On pourrait s'appuyer sur une relation générale, d'après laquelle la substitution de K à (Az + H⁺), dans les sels solides, répond à un dégagement de chaleur presque constant, et tend vers une moyenne de $+ 28^{\text{Cal}},7$ (*Thermochimie : Données et lois numériques*, t. I, p. 319), notamment pour les cyanates sulfurés. En appliquant ce chiffre au cyanate de potassium, on en déduit, pour la formation du cyanate d'ammonium par les éléments, la valeur $+ 73,1$ et pour la transformation de ce dernier sel en urée une valeur voisine de $+ 7,1$.

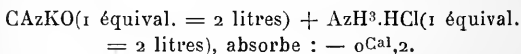
Mais on peut recourir à des données expérimentales plus précises.

Pour y parvenir, je me suis appuyé sur une autre relation générale, déduite de mes expériences (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. XXIX, p. 503; 1873). D'après cette relation, les sels de potasse (et de soude) des acides faibles, étant mis en dissolution, en présence des sels ammoniacaux des acides forts, sont décomposés immédiatement, avec formation du sel le plus stable possible, c'est-à-dire du sel potassique (ou sodique) de l'acide fort. Cette décomposition se traduit par une absorption de chaleur, égale à l'excès de la différence entre les chaleurs de neutralisation mesurées des sels potassique et ammonique de l'acide fort, sur la différence semblable, mesurée pour les sels de l'acide faible.

Par exemple, entre les chaleurs de neutralisation de l'acide chlorhydrique par la potasse et l'ammoniaque, la différence est égale à $+1^{\text{Cal}},3$; entre les chaleurs de neutralisation des mêmes bases par l'acide carbonique, la différence s'élève à $+4^{\text{Cal}},4$. D'où résulte un excès calculé de $3^{\text{Cal}},1$. Or, telle est précisément, en fait et d'après mes expériences, la chaleur absorbée, lorsqu'on mélange à équivalents égaux une solution de carbonate de potasse, soit avec le chlorhydrate d'ammoniaque, soit avec l'azotate d'ammo-

niaque, soit avec le sulfate d'ammoniaque, soit même avec l'acétate d'ammoniaque.

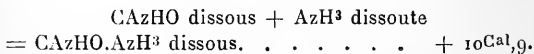
Ceci étant posé, j'ai fait l'expérience suivante : j'ai mélangé dans le calorimètre le cyanate de potasse et le chlorhydrate d'ammoniaque dissous. Ce mélange donne un abaissement de $-0^{\circ},050$; d'où l'on déduit



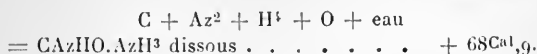
Cette absorption est minime et de l'ordre de grandeur de celles que l'on observe lorsqu'on mélange les dissolutions des sels stables. Pour en compléter le sens, il faudrait faire l'essai réciproque entre le cyanate d'ammoniaque dissous et le chlorure de potassium ; ce qui n'est guère praticable.

En tout cas, on peut en conclure que la différence entre les chaleurs de neutralisation de l'acide cyanique dissous, par la potasse et par l'ammoniaque, est voisine de la valeur $+1,5$.

De là résulte, pour la chaleur de combinaison de l'acide cyanique dissous avec l'ammoniaque, la valeur approchée suivante



On en conclut la chaleur de formation du cyanate d'ammoniaque dissous par les éléments :



Or, la chaleur de formation de l'urée dissoute par les éléments, d'après les expériences précédentes, étant pour $\text{CH}^4\text{Az}^2\text{O}$ dissoute : $+ 77^{\text{Cal}},2$; il en résulte que le changement du cyanate d'ammoniaque en urée, dans l'état de dissolution, dégage : $+ 8^{\text{Cal}},3$.

III. — RÔLE THERMIQUE DE L'URÉE DANS L'ÉCONOMIE

Le rôle thermique de l'urée, dans les phénomènes d'oxydation accomplie au sein de l'économie, peut être apprécié d'après les données que nous venons de déterminer. Il en résulte, en effet, que l'oxydation totale de l'urée dégagerait une quantité de chaleur inférieure de $11^{\text{Cal}},8$ à celle de ses éléments combustibles, supposés libres :

Soit $+ 151^{\text{Cal}},5$; au lieu de $+ 163^{\text{Cal}},3$.

Ce chiffre ne s'écarte pas beaucoup de la valeur moyenne : $+ 157,5$ Calories, attribuable

d'ordinaire à la différence CH^2 des corps homologues. Elle l'emporterait, au contraire, de $+ 47^{\text{Cal}},2$ sur la chaleur de combustion du carbone renfermé dans l'urée.

Ces évaluations ne sont d'ailleurs applicables qu'aux réactions exceptionnelles qui donnent naissance à l'azote libre, au sein de l'intestin, et peut-être aussi — car la chose est contestée — dans la respiration : ces cas sont les seuls où il puisse être question de la combustion totale de l'urée dans l'économie.

En général, l'urée est rejetée au dehors en nature : c'est même la forme principale sous laquelle l'azote sort de l'organisme. De là, deux conséquences :

L'une relative à la combustion des principes azotés, dont l'azote dérive en principe de l'ammoniaque, et qui conservent la majeure partie de l'énergie correspondante dans leur constitution ;

L'autre relative, au contraire, à la combustion du carbone organique, avec production d'acide carbonique, combustion dont l'urée représente l'une des formes.

A ce dernier point de vue, la production de l'urée répond au développement de deux à trois centièmes de la chaleur animale dans le corps

humain ; quantité jusqu'ici non calculable et méconnue, mais qu'il conviendra d'ajouter désormais, dans les évaluations physiologiques, à celle qui répond à l'acide carbonique exhalé dans le poumon.

Au contraire, le fait même de l'apparition de l'urée, au lieu d'azote libre, montre que l'ammoniaque, ou plus exactement l'azote amidé, constitutif des principes immédiats des êtres vivants, est brûlé bien plus difficilement que leur carbone et leur hydrogène. Tandis que ces derniers éléments sont rejetés incessamment au dehors, sous forme d'eau, d'acide carbonique et d'amide carbonique (urée), par suite de la réaction de l'oxygène sur les tissus organisés ; l'azote, au contraire, chez les animaux, n'est éliminé à l'état libre, nous le répétons, que dans des condition spéciales, et principalement au sein de l'intestin. Il n'est même pas changé en composés oxydés, formés aux dépens des combinaisons où il est engagé au sein de l'organisme animal, telles que l'urée ; car cet azote organique demeure susceptible de reparaître, par suite des fermentations hydratantes, sous la forme d'ammoniaque.

L'azote s'oxyde cependant dans les matières organiques qui constituent la terre végétale, et

même dans les tissus de certains végétaux, tels que les Amarantes, sous l'influence des ferments spéciaux de la nitrification. Les organismes végétaux, microbiens ou autres, conservent à cet égard leur aptitude supérieure à développer des phénomènes synthétiques et des évolutions plus profondes que les organismes animaux.

Mais revenons à ces derniers. L'azote combiné, introduit par les aliments, traverse l'organisme animal, en conservant à peu près toute son énergie calorifique ; par opposition à ce qui arrive pour le carbone et l'hydrogène de ces mêmes aliments qui la perdent graduellement. Ce sont là des circonstances propres à caractériser le rôle et l'élimination de l'azote et de l'urée dans l'économie humaine : on en développera plus loin les conséquences, au point de vue de la chaleur animale.

CHAPITRE IV

GLUCOGENÈSE ET THERMOGENÈSE DANS L'ÉCONOMIE

Les problèmes de chimie physiologique, qui se présentent dans l'étude des êtres vivants, soulèvent une multitude de questions thermo-chimiques du plus haut intérêt : j'ai signalé plusieurs de ces questions dans le Chap. I^{er}; mais je ne saurais en aborder l'ensemble dans le cadre restreint du présent ouvrage. Je crois cependant utile de donner quelque idée de la marche des raisonnements et calculs thermochimiques, qu'il convient de suivre dans ce genre d'études, abordées trop souvent à des points de vue partiels et systématiques : je me renfermerai d'ailleurs dans les déductions d'ordre chimique, ne voulant pas entrer dans le domaine bien autrement compliqué des phénomènes biologiques. Je prendrai comme exemple les calculs relatifs à la thermogenèse et à la glucogenèse, des organismes animaux.

En effet, la formation du sucre au sein de l'économie, son rôle dans les échanges respiratoires et dans la thermogenèse, offrent un intérêt tout spécial; les problèmes et les méthodes, relatifs à cette étude, pouvant être regardés comme des types, applicables aux divers principes immédiats, contenus ou produits dans l'organisme. C'est ce qui m'engage à présenter certaines observations, destinées à préciser les conditions nécessaires qu'il convient de faire intervenir, au point de vue chimique et thermique. Les méthodes de calcul et les problèmes généraux étant ainsi définis pour la formation d'un principe immédiat particulier, il sera facile de traiter suivant les mêmes règles la formation d'un principe immédiat quelconque, ainsi que ses conséquences thermochimiques.

Rappelons d'abord que le glucose, et plus généralement les hydrates de carbone, joints aux corps gras et aux albuminoïdes, constituent les trois ordres de principes immédiats fondamentaux de l'économie. Leurs transformations réciproques, leurs oxydations et leurs hydratations comprennent les réactions essentielles qui s'accomplissent par le fait de la nutrition, de la respiration et des sécrétions. En ce qui touche les hydrates de carbone, en particulier, ces

réactions dans l'organisme sont mal connues ; leur complexité n'ayant pas été suffisamment démêlée par expérience.

Cependant, on a cherché à en simplifier l'examen par les hypothèses suivantes :

1° On envisage ces réactions comme dues à une simple oxydation ;

2° On suppose que l'oxydation physiologique des matières animales porterait principalement sur les corps gras ;

3° Que cette oxydation fournirait d'abord du glucose et du glycogène, joints à quelque dose d'acide carbonique et d'eau, composés complètement brûlés ;

4° Le glucose et le glycogène se changeraient ensuite, directement et sans intermédiaire, dans ces deux derniers et ultimes produits ;

5° Enfin, on exprime le premier degré d'une semblable oxydation par une équation déterminée.

Ces conjectures et hypothèses multipliées ont été particulièrement mises en avant pour rendre compte des cas où l'oxygène s'accumule dans l'économie animale ; sans que son poids soit compensé en totalité par une perte, due aux excrétions et notamment aux produits gazeux, tels que l'eau et l'acide carbonique, éliminables

tant par la surface cutanée que par la surface pulmonaire. C'est là ce qui arrive, par exemple, aux animaux hibernants, au moins d'une façon momentanée, et ce qui peut être observé, dans certaines conditions, même pendant la vie normale des animaux supérieurs.

Quel que soit le mérite de semblables hypothèses, elles ont au moins cet avantage de préciser la position du problème et il paraît utile de les examiner.

En principe, quel que soit le processus suivi dans l'organisme d'un animal adulte, à sang chaud, en son état de santé parfaite, il est certain qu'aucune classe de principes ne s'y accumule indéfiniment. Dès lors une fixation momentanée d'oxygène, non éliminable immédiatement à l'état de composés entièrement brûlés, ne saurait résulter que de la formation de produits transitoires. Ce sont ces produits qu'il convient de rechercher parmi les trois groupes : albuminoïdes, graisses, hydrates de carbone ; ou bien encore, parmi les combinaisons réciproques des dérivés de l'un de ces groupes avec les dérivés des autres. Sans introduire à cet égard de nouvelles suppositions, distinctes de celles qui ont été proposées jusqu'ici, il me paraît utile, je le répète, d'indiquer les méthodes de calculs re-

latives à la chaleur que pourrait développer telle ou telle transformation spéciale de ces divers principes ; et au quotient respiratoire correspondant.

J'envisagerai d'abord les calculs qui concernent la formation du sucre au moyen des principes ternaires, de l'ordre des corps gras; puis au moyen des principes quaternaires, de l'ordre des albuminoïdes. Je signalerai ensuite la formation thermique des dérivés quelconques des corps gras, envisagés d'une façon plus générale, ainsi que celle des dérivés du glucose.

Équations de transformation. — Soit un principe ternaire quelconque, formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; sa transformation par l'oxygène libre en glucose, eau et acide carbonique, sera exprimée par la formule suivante :



d'où résultent les équations que voici :

Carbone . .	$ax = 6z + u,$
Hydrogène .	$bx = 12z + 2v,$
Oxygène . .	$cx + y = 6z + 2u + v.$

Les cinq inconnues peuvent être réduites à quatre, en prenant leur rapport à l'une d'entre elles, telle que x . Les valeurs de ces inconnues devront nécessairement être toutes positives; à

l'exception de l'eau, dont le signe varie, suivant que ce corps est fixé ou éliminé dans le cours des actions physiologiques.

Cela étant admis, les solutions du problème sont toutes comprises entre deux extrêmes

$$(1) \quad z = 0,$$

transformation totale du carbone en acide carbonique ; et

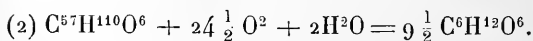
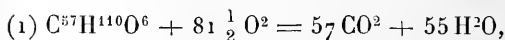
$$(2) \quad u = 0,$$

transformation totale du carbone en glucose (sauf incompatibilités algébriques).

Il est clair, d'ailleurs, que si nous remplaçons la formation du glucose par celle d'un composé ternaire quelconque, formé des mêmes éléments $C^m H^p O^q$, nous aurons trois équations pareilles, qui devront être discutées de la même manière. L'oxydation des composés azotés sera examinée plus loin.

I. PRINCIPES GRAS

1. — Appliquons ces données à la stéarine, envisagée comme type des corps gras, on aura :



Si l'on veut tenir compte du glycogène, il suffit de modifier convenablement dans l'équation (2) le nombre de molécules d'eau éliminées.

L'équation (1), traduite en poids, répond aux valeurs suivantes :

1^{er} de stéarine prend 28^r,930 d'oxygène et produit 28^r,508 d'acide carbonique et 08^r,990 d'eau.

Avec l'équation (2) :

1^{er} de stéarine prend 08^r,881 d'oxygène et 08^r,040 d'eau et produit 18^r,921 de glucose. Ce poids de glucose répondrait à 18^r,729 de glycogène ; le poids d'eau corrélativement produit étant 08^r,152.

2. Équations simultanées. — S'il ne se formait aucun produit carboné, autre que du glucose et de l'acide carbonique, l'oxydation du corps gras serait susceptible de fournir une quantité quelconque de glucose (ou de glycogène), intermédiaire entre une dose nulle et une dose comprenant la totalité du carbone de la stéarine : c'est-à-dire 18^r,921 de glucose (ou 18^r,729 de glycogène) pour 1 gramme de stéarine transformée.

Soit donc n , le nombre de molécules de glucose que l'on suppose produites par une molécule de stéarine ; la formule générale suivante, construite en ajoutant les deux équations précédentes, représentera une transformation quel-

conque de stéarine en glucose et acide carbonique.

$$(3) \quad \frac{n}{9,5} (2) + \left[1 - \frac{n}{9,5} \right] (1).$$

3. *Rapport entre l'acide carbonique et l'oxygène, en volumes (quotient respiratoire).* — Voici quelle en est la valeur pour les cas envisagés :

Combustion totale (1) . . .	$\frac{57}{81,5} = 0,70$
Transformation totale en glucose (2)	Zéro.

Entre ces deux réactions limites, on aura une valeur quelconque intermédiaire, telle que :

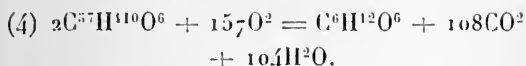
$$\left[1 - \frac{n}{6,5} \right] 0,70.$$

A fortiori, le rapport serait-il variable, si l'oxydation fournissait d'autres produits que le sucre, l'eau et l'acide carbonique.

On voit par là combien il serait arbitraire d'adopter telle ou telle équation particulière, comprise entre les limites (1) et (2), comme base d'un raisonnement général, relatif à la chaleur produite, ou même au rapport entre l'acide carbonique développé et l'oxygène consommé.

4. *Transformation de la glycérine en glucose.* — Cependant, s'il était une équation de ce

genre que l'on pût proposer avec quelque probabilité, ce serait celle qui envisagerait comme transformable en glucose la glycérine, génératrice de la stéarine ; ce qui revient à faire $n = \frac{1}{2}$ dans la formule (3) :



C'est là d'ailleurs je le répète, la seule réaction qui puisse être proposée avec quelque vraisemblance expérimentale, dans l'état présent de la science ; du moment où l'on suppose le glucose produit au moyen de la stéarine. Cette réaction répond en effet à des faits réels, tels que les observations déjà anciennes, dans lesquelles j'ai vu la glycérine se changer, sous l'influence de certains ferments, en un sucre lévogyre (1).

5. *Les animaux hibernants.* — A la vérité, dans des conditions spéciales, telles que le sommeil des animaux hibernants, les corps gras disparaissent et la dose du glucose augmente ; tandis que le dégagement de l'acide carbonique est extrêmement ralenti. Il semble que nous nous rapprochions ainsi de l'équation (2). Cependant, rien ne prouve jusqu'ici que la fixation d'oxy-

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 649.

gène, accomplie dans ces conditions, ait eu pour effet principal de changer les corps gras en sucre (ou en glycogène). C'est une question de dosage, qui n'a jamais été précisée, à ma connaissance.

En fait, la proportion actuelle de glucose et de glycogène, dans l'état normal des tissus des animaux supérieurs, ne s'élève pas au-delà de quelques millièmes de leur poids total ; tandis que le corps humain, à l'état normal, renfermerait en moyenne, d'après les analyses connues, 18 pour 100 de son poids de corps gras ; le mouton maigre : 18,7 centièmes ; le porc maigre : 23,3, etc. Le poids de la graisse peut même s'élever, chez des animaux gras, à 40 ou 45 centièmes.

La disproportion entre le poids du sucre et celui de la graisse, à l'état normal, est énorme, on le voit : il ne suffit donc pas de constater l'existence de quelques millièmes, ou même de quelques centièmes de glucose, pour démontrer que la totalité, ou à peu près, de la graisse des animaux hibernants se change réellement en sucre (et en glycogène) : il faudrait pour cela que le poids total de ces derniers principes, successivement formés pendant le cours de l'hibernation, s'élevât à plus de 30 centièmes du poids de l'animal. On a supposé que le glucose formé d'abord dans l'organisme se détruirait à mesure et se renou-

vellerait constamment. Tout cela est possible *a priori*; mais il conviendrait de le démontrer, par des analyses quantitatives exactes, qui n'ont jamais été faites.

6. Chaleur dégagée. — Examinons maintenant la chaleur dégagée :

1° Les équations limites (1) et (2) satisfont à une condition fondamentale des réactions directes : elles sont toutes deux exothermiques, mais avec des valeurs très inégales.

En effet, la chaleur dégagée dans la transformation totale de la stéarine en acide carbonique et eau, d'après l'équation (1), répond environ à $9^{\text{Cal}},6$ pour 1 gramme de stéarine; tandis que la transformation totale de la stéarine en glucose, d'après l'équation (2), dégagerait, pour le même poids, $2^{\text{Cal}},4$ seulement, c'est-à-dire le quart.

Le dernier nombre s'applique sensiblement à la formation du glycogène; l'hydratation qui change ce dernier en glucose répondant à un phénomène thermique faible.

Le glucose ainsi formé d'abord, par hypothèse, puis soumis à une oxydation complète, dégagerait encore $7^{\text{Cal}},2$ par gramme de stéarine initiale, c'est-à-dire 6 450 Calories par molécule de stéarine. Chaque molécule de glucose, ainsi

détruite, dégage 677 Calories ; soit $3^{\text{Cal}},8$ par gramme de glucose.

Pour chaque double atome d'oxygène fixé ($O^2 = 32^{\text{gr}}$), la chaleur dégagée par la réaction (1) sera 105 Calories ; soit $3^{\text{Cal}},28$ pour 1 gramme d'oxygène.

Dans la réaction (2), O^2 fixé dégage 44 Calories ; soit $1^{\text{Cal}},4$ environ pour 1 gramme d'oxygène. Chaque molécule d'acide carbonique ($CO^2 = 44^{\text{gr}}$), produite d'après la réaction (1), dégagerait 150 Calories ; soit $3^{\text{Cal}},4$ environ par gramme. Quant à la réaction (2), elle ne produit pas d'acide carbonique.

Avec ces données, il est facile de définir les résultats fournis par une transformation quelconque, répondant à la simultanéité des réactions (1) et (2). Le calcul relatif à n molécules de glucose produites s'exécute immédiatement à l'aide de l'équation (3).

Pour $n = \frac{1}{2}$ en particulier (glycérine changée en glucose), c'est-à-dire pour l'équation (4), la chaleur dégagée par 1 gramme de stéarine transformée sera $9^{\text{Cal}},2$; chaque double atome d'oxygène fixé dégagera $101^{\text{Cal}},8$, soit, pour 18 grammes d'oxygène, $3^{\text{Cal}},18$; chaque molécule d'acide carbonique produit répond à

142 Calories, soit $3^{Ca^{1,2}}$ par gramme de ce composé.

Observons enfin que les transformations ultérieures du glucose par oxydation, dans l'économie, peuvent être effectuées, soit d'un seul coup, ou bien en traversant plusieurs phases successives. Ce qui répond à des quantités de chaleur différentes et à des rapports inégaux $\frac{CO^2}{O}$, pour un même poids de corps gras détruit. Ceci sera développé tout à l'heure davantage.

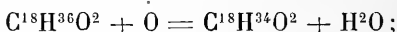
7. *Oxydation graduelle de la stéarine.* — Bornons-nous pour le moment à examiner les degrés successifs de l'oxydation de la stéarine, observés réellement dans les opérations des laboratoires. Disons immédiatement que de telles oxydations dans l'économie n'ont rien d'in vraisemblable; car les corps gras soumis à une oxydation spontanée lente sont susceptibles d'éprouver des réactions de cet ordre, sous l'influence de l'oxygène atmosphérique, comme le montre l'analyse que j'ai faite des corps gras renfermés dans un flacon trouvé dans une nécropole gallo-romaine, près de Reims (¹).

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 7^e série, t. XII, p. 448.

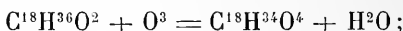
Admettons d'abord, pour simplifier, qu'une première altération ait séparé, par hydratation, ou par oxydation, ou par formation de glucose, la glycérine, c'est-à-dire 5 centièmes du carbone de la stéarine. Les réactions de cette glycérine sont d'ailleurs très différentes de celles des acides gras, auxquelles elle était combinée, et doivent être envisagées à part.

Ceci admis, l'acide stéarique restant est susceptible de s'oxyder suivant trois modes différents :

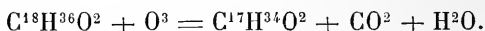
Par perte d'hydrogène, formant de l'eau



par fixation simultanée d'oxygène, avec formation d'un acide bibasique



enfin, par élimination simultanée d'eau et d'acide carbonique, avec formation d'un homologue



La première réaction dégagerait, pour 1^{er} d'acide stéarique; 0^{Cal},1 environ. Pour la seconde et pour la troisième réaction, on aurait 0^{Cal},5 environ.

Mais le rapport en volume $\frac{CO^2}{O}$ est égal à zéro

dans les deux premières réactions ; à 0,67 dans la troisième.

L'acide homologue, ainsi formé, $C^{17}H^{34}O^2$, sera susceptible, à son tour, d'éprouver les mêmes réactions que l'acide stéarique, et l'on descendra par degrés réguliers l'échelle des combustions partielles, et des dégagements de chaleur qui en sont la conséquence, jusqu'à la transformation totale de la stéarine en eau et en acide carbonique. On sait, en effet, que l'on obtient, dans ces oxydations, la double série des acides $C^nH^{2n}O^2$ et $C^nH^{2n-2}O^4$.

Chaque fixation d'oxygène peut avoir lieu : tantôt sans aucune production d'acide carbonique, en engendrant un acide, $C^nH^{2n-2}O^4$; tantôt avec production simultanée d'acide carbonique et d'un acide $C^{n-1}H^{2n-2}O^2$.

La chaleur dégagée est sensiblement la même dans les deux cas ; tandis que le quotient respiratoire, $\frac{CO^2}{O}$, peut être tantôt nul, tantôt égal à 0,67.

Ce sont là des relations constatées par les expériences de laboratoire et dans l'altération des corps gras : il est essentiel d'en tenir compte, pour toute discussion physiologique relative à la chaleur animale. La chose est d'autant plus

nécessaire que la formation des acides gras inférieurs à l'acide stéarique, tels que les acides du beurre et analogues (caprique, caproïque, valérique, butyrique), et même celle des acides acétique et formique, a été constatée en fait dans les organismes animaux ; et il en est de même de la formation des acides bibasiques, tels que les acides succinique et oxalique. Il semble, dès lors, que ces acides et leurs dérivés amidés : glycollamine, leucine, etc., soient les vrais composés sur lesquels devrait porter toute discussion relative à l'oxydation des corps gras, envisagés comme sources de la chaleur animale.

II. — HYDRATES DE CARBONE

1. Les hydrates de carbone, sucres, glycogène, amidon, cellulose, etc., jouent un rôle important parmi les aliments de l'homme et des animaux. Certains d'entre eux font partie de leurs tissus ; ils sont fondamentaux parmi les principes immédiats des végétaux. Il est dès lors essentiel de discuter, au point de vue thermochimique, les transformations successives dont ils sont susceptibles dans l'économie. Nous envisagerons en particulier le cas où ces hydrates de car-

bone seraient supposés dériver des corps gras oxydés, de la stéarine par exemple.

Entrons à cet égard dans quelques développements : spécialement pour les relations entre l'oxygène fixé, l'acide carbonique et la chaleur dégagée, durant le cours des transformations chimiques accomplies au sein des êtres vivants. Envisageons le glucose, pour préciser.

2. Chaque molécule de ce corps dissous, $C^6H^{12}O^6$, est susceptible de se transformer en alcool dissous, $2C^2H^6O$, et acide carbonique gazeux, $2CO^2$,

$C^2H^{12}O^6$ dissous $= 2C^2H^6O$ dissous $+ 2CO^2$ gaz,
ce qui dégage $+ 33^{Cal},0$.

Si cette réaction avait lieu sur la totalité des $9\frac{1}{2} C^6H^{12}O^6$, engendrables par une molécule de stéarine (p. 132), elle développerait 314 Calories. La chaleur dégagée pour 1 gramme de stéarine, soit $2^{Cal},4$, serait ainsi accrue de $6^{Cal},35$, c'est-à-dire d'un septième.

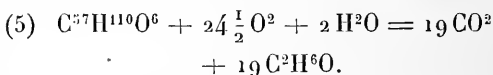
Ajoutons que, pour chaque molécule d'acide carbonique, CO^2 , ainsi produite, la chaleur dégagée s'élèverait à $+ 16^{Cal},5$; c'est-à-dire au sixième de la chaleur de combustion du carbone libre; ce qui ferait pour 1 gramme d'acide carbonique : $6^{Cal},375$.

Or, dans cette première réaction, *il n'y a pas fixation d'oxygène.*

3. Le rapport de volume entre l'acide carbonique dégagé et l'oxygène fixé dans la transformation totale de la stéarine est également modifié. Si tout le glucose devenait alcool et acide carbonique, on aurait le rapport en volume

$$\frac{\text{CO}^2}{\text{O}} = \frac{19}{49} = 0,39,$$

C'est-à-dire, pour un molécule de stéarine :



Ce rapport étant égal à zéro pour une transformation totale de la stéarine en glucose, d'après l'équation (2) (p. 132), il en résulte qu'en fait on pourra obtenir tous les quotients respiratoires compris entre 0 et 0,39 : suivant la proportion de glucose consécutivement changé en alcool et acide carbonique, l'oxygène demeurant constant, tandis que l'acide carbonique varie suivant des proportions très diverses.

Or il est incontestable que des variations de ce genre sont susceptibles de se produire dans l'économie, soit au sein d'un même organe, soit dans des organes différents.

On voit, par ces exemples et par ces chiffres précis, que la connaissance du quotient respiratoire, $\frac{\text{CO}^2}{\text{O}}$, ne nous apprend rien de certain, ni sur la chaleur animale, ni sur la nature des réactions qui en sont l'origine : pas plus d'ailleurs que sur la nature des produits formés dans les organismes végétaux, par le fait de leur respiration. En effet, cette chaleur et ce coefficient peuvent résulter d'une multitude de réactions, indépendantes les unes des autres et susceptibles de se manifester dans des régions tout à fait distinctes de l'économie.

En particulier, un même rapport entre l'acide carbonique dégagé et l'oxygène fixé peut ainsi répondre à des quantités de chaleur très inégales, développées au sein d'un même organe. Réciproquement, une même quantité de chaleur dégagée peut correspondre à des rapports tout à fait différents entre les deux gaz.

4. *Série de réactions consécutives à la formation supposée du glucose.* — Ce n'est pas tout : nous n'avons envisagé ici qu'une seule réaction consécutive à la formation du glucose ; mais il peut s'en développer toute une série. Par exemple, l'alcool résultant du dédoublement du glucose est, à son tour, susceptible de s'oxyder et il

peut le faire, sans produire une nouvelle dose d'acide carbonique, tout en développant des quantités de chaleur considérables ; supérieures même à celle dégagée par la formation de l'acide carbonique au moyen du carbone libre, par suite de la combinaison d'un même poids d'oxygène. En voici des exemples :

Alcool changé en

Aldéhyde : $C^2H^6O + O = C^2H^4O + H^2O$; état dissous
+ 114 Cal pour O^2

Ac. acétique : $C^2H^6O + O^2 = C^2H^4O^2 + H^2O$; état dissous
+ 104 Cal pour O^2

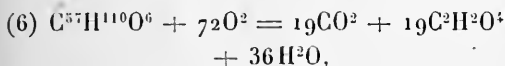
Ac. oxalique : $C^2H^6O + O^5 = C^2H^2O^4 + 2H^2O$; état dissous
+ 104 Cal pour O^2

Ces trois réactions donnent également lieu à une absorption d'oxygène, sans production d'acide carbonique : c'est-à-dire qu'elles diminuent le quotient respiratoire, $\frac{CO^2}{O}$, qui répondrait à la réaction initiale génératrice d'alcool, ou plus spécialement à l'oxydation de la stéarine ; tandis qu'elles accroissent au contraire de plus en plus la chaleur dégagée, qui répondrait à la production d'un volume déterminé d'acide carbonique, aux dépens de la stéarine par exemple.

La chaleur dégagée par la fixation de l'oxygène total, qui entre en combinaison avec une proportion convenable de stéarine — celle-ci

étant supposée former du glucose, — sera également accrue; car la réaction (2) (p. 132) produirait seulement 44 Calories pour 32 grammes d'oxygène fixé (O^2), au lieu de 104 Calories.

Pour préciser la signification de ces phénomènes, bornons-nous à la dernière réaction, c'est-à-dire aux transformations successives qui amèneraient la stéarine à l'état d'acide oxalique, en passant d'abord par l'état de glucose, puis d'alcool. On aurait ainsi, en définitive,



avec un dégagement de 8 Calories, pour 1 gramme de stéarine. Le rapport $\frac{CO^2}{O}$ en volume de l'acide carbonique à l'oxygène est alors $\frac{19}{72} = 0,26$.

La chaleur dégagée dans la formation d'une molécule d'acide carbonique monte ici à 382 Calories, soit $8^{Cal},7$ pour 1 gramme : valeur deux fois et demie aussi considérable que celle de la même formation dans une combustion totale.

Au contraire, pour la fixation d'une seule molécule d'oxygène, O^2 , on a . . . + 101 Cal.
soit pour 1 gramme d'oxygène . . . + $3^{Cal},16$
valeurs peu éloignées de celles qui répondent à une combustion totale.

5. J'ajouterai, comme dernier éclaircissement, que la fixation d'une même dose d'oxygène sur un composé organique quelconque peut produire, soit l'acide oxalique, soit les acides formique et carbonique. Or, la chaleur dégagée par ces deux réactions est presque la même. Mais il n'en est pas de même du quotient respiratoire, $\frac{CO^2}{O}$, lequel est égal à zéro, lors de la formation de l'acide oxalique; et à 0,40, lors de la formation de l'acide formique : toujours au moyen de l'alcool.

On voit à quelles erreurs pourrait conduire l'estimation de la thermogénèse, locale ou générale, d'après la détermination unique du quotient respiratoire, $\frac{CO^2}{O}$.

6. Je viens d'examiner l'hypothèse d'après laquelle la stéarine se changerait, pour tout ou partie, en glucose par oxydation, phénomène admis *a priori* par divers physiologistes. Hâtons nous d'ajouter que, suivant les probabilités, cette métamorphose, loin de pouvoir être supposée totale, répondrait seulement à la dose de glycérine régénérable aux dépens de la stéarine; c'est-à-dire qu'elle ne consommerait pas plus des 5 centièmes du poids du carbone de ce dernier principe, d'après l'ordre des réactions et des faits actuellement connus des chimistes.

En définitive, on réaliserait ainsi le changement en sucre du dixième du poids d'un corps gras neutre, susceptible de fournir les éléments de la glycérine : changement que j'ai constaté d'une façon positive en 1857 (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. L, p. 369), dans certaines conditions de fermentation de la glycérine : Mais il ne se rattache pas à l'oxydation des acides gras eux-mêmes.

Loin d'expliquer la formation des sucres par une oxydation des corps gras, ce sont, au contraire, d'après les réactions connues des chimistes, les corps gras qui prennent naissance aux dépens des sucres : l'acide butyrique par exemple, se forme dans une fermentation bien connue ;

Dans certaines autres, on voit apparaître les alcools gras, $C^nH^{2n} + H^2O$, générateurs des acides gras par oxydation.

L'acide lévulique, produit normal du dédoublement des sucres par voie purement chimique, se rattache à l'acide oxyvalérique.

Sans doute, *a priori*, je le répète encore, tout est possible. Mais avant d'admettre la réalité d'une réaction qui change les acides gras de la graisse en sucre, les chimistes sont autorisés à en réclamer la démonstration.

III. — PRINCIPES ALBUMINOÏDES

1. L'oxydation des principes albuminoïdes et les conditions physiologiques dans lesquelles elle s'accomplirait, ont donné lieu à toutes sortes de controverses. Je vais examiner cette question.

Est-il vrai d'abord que les albuminoïdes existant au sein de l'économie doivent être mis hors de cause, dans les fixations d'oxygène accomplie pendant les travaux mécaniques des animaux, aussi bien que dans la production de la chaleur animale qui a lieu simultanément ? Je ne connais aucun fait bien constaté qui démontre une semblable opinion.

Je n'ignore pas qu'elle a été déduite d'observations, d'après lesquelles un homme ou un animal étant nourri avec des aliments hydrocarbonés, la quantité de l'azote excrétée dans l'urine ne semble pas influencée par son travail musculaire. Mais ceci prouverait seulement que l'action de l'oxygène se porte de préférence sur les matières hydrocarbonées introduites dans l'économie, la dose de l'urée et autres produits excrémentitiels qui prennent naissance simultanément étant maintenue à peu près constante par un mécanisme régulateur. On a cependant reconnu que, s'il y a excès de travail muscu-

laire, la dose même de ces derniers produits peut s'accroître notablement. On sait en outre, dans les cas de fatigue considérable, l'élimination des principes azotés par l'urine n'a pas lieu immédiatement : mais elle se poursuit pendant plusieurs jours, jusqu'au retour à l'état d'entretien normal.

A fortiori doit-on écarter comme peu démonstratives les expériences faites sur un organe isolé, envisagé tour à tour à l'état de travail, ou à l'état de repos : tel qu'un muscle, incessamment traversé par un courant de sang, dans lequel on s'efforce de doser à l'entrée et à la sortie l'oxygène et l'acide carbonique qui y sont dissous même en y joignant le glucose. Le quotient respiratoire ainsi observé a fourni des anomalies très fortes, qui montrent l'incertitude des hypothèses mises en avant. En tout cas, pour que ces analyses fussent concluantes, il faudrait établir que les autres principes immédiats, spécialement les matières grasses et les matières azotées, contenues tant dans le muscle que dans la masse énorme du sang qui l'a traversé, n'ont éprouvé aucun changement dans leur composition ou dans leur proportion, à la fois au sein du sang et du muscle. Ce n'est qu'à cette condition que l'on peut établir des raison-

nements concluants, d'après l'identité de l'état initial et de l'état final : mais c'est là une preuve extrêmement difficile et qui n'a pas été faite.

Je ne veux pas entrer plus avant dans cette discussion de phénomènes physiologistes obscurs et dont l'explication comporte des hypothèses multiples. Je préfère me renfermer dans le domaine des phénomènes purement chimiques et thermochimiques.

En fait, il est établi que les albuminoïdes, tout en éprouvant divers dédoublements et réactions, mal connues d'ailleurs, subissent des oxydations graduelles, dans l'accomplissement de la plupart des actes de l'économie et qu'ils aboutissent par là à la formation de composés incomplètement brûlés, tels que les corps de la série urique et l'urée. Or ces derniers sont nécessairement des produits d'oxydation directe ou indirecte. Je veux dire que les albuminoïdes peuvent être :

Soit oxydés en bloc, puis dédoublés par hydratation en de nouveaux principes, susceptibles à leur tour d'oxydations ultérieures ;

Soit dédoublés d'abord par hydratation, en principes ensuite oxydables individuellement ;

Soit dédoublés et oxydés, dans la même réaction et d'un seul coup.

Dans tous les cas, l'azote du composé initial demeure ainsi uni à peu près en totalité avec une portion du carbone primitif et de l'oxygène fixé, sous la forme de produits successifs, et finalement d'urée et corps congénères.

Soit donc une oxydation finale, aboutissant, bien entendu, à l'urée, et admettons que l'urine d'un homme soumis à une alimentation mixte élimine en vingt-quatre heures 15 grammes à 16 grammes d'azote sous cette forme. Cette élimination représente la destruction de 100 grammes environ de principes albuminoïdes (secs); ces principes étant empruntés, soit aux aliments directement, soit aux matériaux usés de l'économie, que ces aliments viennent reconstituer. Le poids d'albuminoïdes envisagé prendra à l'air extérieur, dans ces conditions d'oxydation: 157 grammes d'oxygène, en éliminant 166 grammes d'acide carbonique.

Or, l'acide carbonique produit renfermant seulement 114 grammes d'oxygène, il y a en réalité 43 grammes d'oxygène fixés au sein de l'organisme, dans ces conditions d'oxydation supposée complète avec urée; en admettant, bien entendu, qu'il n'y ait pas excrétion d'urée.

Malgré cette fixation, il y aurait, en définitive, une perte de poids de $166 - 157$; c'est-à-dire

de 9 grammes par jour, soit 0^{gr},6 environ par heure. Ceci suppose, je le répète, une oxydation complète, avec urée, et dégagement de 460 Calories environ.

Mais, si l'on fait intervenir la production de l'acide urique, celle de l'acide hippurique et celle des produits azotés, ou non, d'une oxydation moins avancée des albuminoïdes, il sera facile de construire *a priori* des équations, en vertu desquelles ces produits, joints à l'eau retenue dans le corps humain, représenteraient un accroissement de poids correspondant à la fixation momentanée de 20 grammes, ou même de 40 grammes d'oxygène; cette fixation s'appliquant au poids considérable qui répond à l'ensemble des principes albuminoïdes constitutifs du corps humain.

2. Tâchons de préciser davantage. Ce qui fait la difficulté de ce genre d'études, c'est l'ignorance où nous sommes de la nature des produits intermédiaires de transformation des albuminoïdes dans l'économie. On peut admettre qu'il s'y forme, au début des oxydations :

Soit des composés de l'ordre des oxyprotéine sulfonée et peroxyprotéine de Maly;

Soit des dérivés par dédoublement, tels que

les glucoprotéines, les leucéines et autres corps étudiés avec tant de persévérance par Schützenberger ;

Tous ces corps étant susceptibles d'une oxydation ultérieure, ou simultanée avec le dédoublement même.

C'est dans cet ordre de composés qu'il conviendrait, à mon avis, de rechercher l'une des sources des fixations temporaires d'oxygène sur l'organisme humain, telles qu'elles ont été observées récemment dans certaines conditions ;

J'ajouterai encore l'origine de la formation du glucose et du glycogène dans l'économie ;

Peut-être même, l'origine de la formation des graisses, en y faisant concourir conjointement les hydrates de carbone et les corps gras venus des aliments.

Pour nous borner aux fixations d'oxygène, on doit remarquer que la production de l'oxyprotéine résulte de l'addition de 3 centièmes d'oxygène aux éléments de l'albumine, et celle de l'acide peroxyprotéique résulte de l'addition de 14 centièmes d'oxygène. Pour 40 grammes d'oxygène fixé sur le corps humain, à l'état d'oxyprotéine, cela ferait 1 200 grammes d'albuminoïde, oxydé partiellement ;

Si c'était à l'état de peroxyprotéine, 300 grammes seulement.

Il n'est pas nécessaire de supposer, d'après les équations de transformation admises, une production d'acide carbonique. Or ces poids représentent, après tout, des fractions peu considérables du poids total des principes albuminoïdes contenus dans le corps humain, principes mis en contact avec le sang par la circulation, pendant une heure.

3. Formation probable du glucose par les principes albuminoïdes. — Le moment est venu d'envisager un autre côté de la question. En général, la plupart des chimistes physiologistes ont regardé la production du glucose et des hydrates de carbone dans l'économie comme exécutée au moyen des principes albuminoïdes. Cette opinion repose sur l'existence, parmi les tissus animaux, de divers principes, tels que la chondrine, la chitine et la tunicine, qui constituent des intermédiaires connus entre l'albumine et les hydrates de carbone : opinion fondée sur leur composition, leurs propriétés, et spécialement sur leur aptitude à fournir des glucoses, sous l'influence de réactifs purement chimiques. La chitine notamment répondrait à peu près,

d'après sa composition centésimale, à une combinaison d'albumine et de glucose à poids égaux : relation que j'indique d'ailleurs à titre purement empirique et pour préciser les idées. En effet, on a :

Albumine.	C=52,5;	H=6,5;	Az=16,5;	O=24,5
Glucose .	C=40,0;	H=6,7;	Az=0	O=53,3
Moyenne .	C=46,25;	H=6,6;	Az=8,2;	O=38,9
Chitine. .	C=46,8;	H=6,8;	Az=7,8;	O=38,6

Or, voici la chaleur de combustion d'un gramme de matière, suivant mes expériences :

Albumine	57Cal,67
Glucose	37, 62
Moyenne	47Cal,64
Chitine	46, 65

D'après ces faits avérés, on ne saurait contester que l'opinion qui dérive le glucose animal des composés albuminoïdes ne soit plus vraisemblable que celle qui dériverait ce principe de la stéarine ou des corps gras : je dis des corps gras acides envisagés en soi, c'est-à-dire indépendamment de la glycérine qui peut être unie à ces acides gras dans les glycérides naturels.

L'équation véritable qui rattache, au sein de l'économie animale, le glucose à l'albumine, ou

plus exactement à la famille des albuminoïdes, n'étant pas exactement connue, nous nous bornerons, comme pour la stéarine et de même pour préciser les idées, à montrer par le calcul comment l'albumine, prise pour type des albuminoïdes, serait susceptible d'être changée en glucose par un phénomène d'oxydation. Mais il convient auparavant de chercher ce que deviendrait l'azote des albuminoïdes, lors de cette transformation.

4. *Existence de l'azote dans les albuminoïdes et conditions de son élimination.* — Ici se présente une observation fondamentale pour la thermogenèse, aussi bien que pour la détermination du rapport entre l'acide carbonique produit et l'oxygène consommé. En effet, l'albumine renferme un quatrième élément, l'azote, qui n'existe ni dans le glucose, ni dans les corps gras. Or l'azote, au sein de l'économie animale ou végétale, ne devient libre que sous l'influence de conditions exceptionnelles. En général, il est éliminé sous la forme de composés qui dérivent de l'ammoniaque, tels que les composés amidés directs, ou les composés alcalamidés, c'est-à-dire les dérivés amidés d'ordre supérieur. Le principal de ces composés excrétés n'est autre que l'urée,

amide de l'acide carbonique ; en d'autres termes, l'urée diffère du carbonate d'ammoniaque par les éléments de l'eau, c'est-à-dire qu'elle résulte d'une *oxydation qui n'atteint pas l'ammoniaque génératrice des amides*.

Les acides urique, hippurique et autres composés azotés susceptibles d'être éliminés, sont également des amides ou alcalamides, dont la formation dans l'économie donne lieu à la même remarque fondamentale. Leur proportion relative étant fort inférieure à celle de l'urée, au moins dans l'économie humaine, nous les négligerons dans une première approximation. Il serait facile d'ailleurs d'en tenir compte, en suivant la même marche : ce qui serait même nécessaire si nous envisagions les phénomènes thermochimiques, soit chez les oiseaux et les reptiles, qui secrètent l'acide urique en proportion considérable ; soit même chez les herbivores, dont l'urine est sèche en acide hippurique. Il convient également, chez l'homme, d'envisager la sécrétion de l'acide urique, dans les conditions de fatigue ou de cas pathologiques, celui des goutteux, par exemple.

Ajoutons que l'albumine elle-même appartient à la classe des amides ou alcalamides, c'est-à-dire des composés résultant de l'union succes-

sive de l'ammoniaque avec certains principes oxygénés, par simple élimination de l'eau.

Ainsi l'azote contenu dans l'économie s'y trouve entièrement, ou presque entièrement, sous la forme de dérivés ammoniacaux, et les produits excrétés, à la suite de combustions ou d'hydratations, conservent le même caractère.

C'est donc employer une expression peu correcte que de parler d'*azote oxydé* dans l'économie, comme on le fait quelquefois : ce qui s'oxyde, c'est le carbone et l'hydrogène excédant, constitutifs des composés amidés et alcalamidés ; l'apparition de l'azote libre dans les produits éliminés par les animaux supérieurs étant exceptionnelle. Or, les azotates et azotites libres n'ont été observés que parmi les produits de certains organismes végétaux, et même parmi ceux des végétaux inférieurs, assimilables aux générateurs de ferments ; à l'exception pourtant de quelques plantes spéciales, susceptibles de les fabriquer, telles que les Amarantacées.

Il résulte de ces observations que l'acide carbonique libre, dégagé dans l'économie par l'oxydation de l'albumine, ne saurait dépasser les $\frac{7}{8}$ de celui que produirait la combustion totale de ce principe ; $\frac{1}{8}$ environ étant éliminé sous forme d'urée. L'excrétion des acides urique, hip-

purique, etc., répond à une dose relative d'acide carbonique bien moins considérable.

5. *Chaleur dégagée par les phénomènes d'hydratation des composés azotés.* — Mais si l'azote ne s'oxyde pas dans l'économie, il n'en est pas moins certain que les composés qu'il forme éprouvent des transformations spéciales par hydratation, transformations susceptibles de jouer un rôle essentiel dans la thermogenèse.

Les composés de l'ordre des nitriles sont surtout remarquables à ce point de vue. En effet, lorsque le nitrile d'un acide bibasique, par exemple, fixe 4 molécules d'eau pour constituer un sel biammoniacal, il dégage une quantité de chaleur voisine de 40 Calories ⁽¹⁾; la majeure partie de cette chaleur résultant de la fixation de $2\text{H}^2\text{O}$, qui le change en amide proprement dit. Ce n'est pas là une quantité négligeable, car elle est égale aux $\frac{2}{5}$ environ de la chaleur dégagée par la fixation d'une molécule d'oxygène, O^2 , dans la combustion totale de la stéarine ou de l'albumine. Or elle est produite tout entière par des réactions intérieures au système, sans dégagement ni absorption gazeux.

(1) *Thermochimie : données et lois numériques*, t. I, p. 687.

6. *Équations de formation du glucose par l'albumine.* — Ces faits étant rappelés, calculons les équations en vertu desquelles le glucose pourrait prendre naissance aux dépens de l'albumine, sans supposer d'autres produits que l'urée, l'eau et l'acide carbonique. Nous choisirons comme point de départ la composition centésimale de l'albumine, à défaut d'une formule certaine, et nous négligerons le soufre pour simplifier. Admettons que 100 parties d'albumine renferment :

$$C = 52,5; \quad H = 6,5; \quad Az = 16,5; \quad O = 24,5.$$

Soient : 100 le poids de l'albumine, y celui de l'oxygène qui la brûle, z celui du glucose ($C^6H^{12}O^6$), u celui de l'urée (CH^4Az^2O), v le poids de l'eau et w celui de l'acide carbonique; en supposant que le glucose résulte d'une combustion, x, y, z, u, w sont positifs ou nuls; v positif ou négatif. On sait, d'ailleurs, que

100 p. de glucose renferment	C = 40,00;	}
" " 	H = 6,66;	
" " 	O = 53,34;	
" " 	Az = 0.	
100 p. d'eau renferment	C = 0;	}
" " 	H = 11,11;	
" " 	O = 88,89;	
" " 	Az = 0.	

100 p. d'urée renferment.		C = 20,00;	}
"	"	H = 6,66;	
"	"	O = 26,67;	
"	"	Az = 46,67.	
100 p. d'acide carbonique renferment	.	C = 27,27;	}
"	" "	H = 0;	
"	" "	O = 72,73;	
"	" "	Az = 0.	

On a, dès lors, les équations suivantes :

Carbone :

$$52,5 = 0,40z + 0,20u + 0,2727w,$$

Hydrogène :

$$6,5 = 0,0666z + 0,0666u + 0,1111v;$$

Oxygène :

$$24,5 + y = 0,5334z + 0,2667u + 0,8889v + 0,7273w;$$

Azote :

$$16,5 = 0,4667u.$$

On obtient d'abord le poids de l'urée :
 $u = 35,4$.

Restent quatre inconnues et trois équations.
 Résolvons celles-ci pour les deux cas limites :
 transformation totale en glucose et urée,

$$w = 0;$$

transformation totale en acide carbonique et urée,

$$z = 0.$$

- [1] { $\begin{array}{l} 100 \text{ albumine} + 139,2 \text{ oxygène} \\ = 35,4 \text{ urée} + 37,3 \text{ eau} + 166,5 \text{ acide carbonique,} \end{array}$
- [2] { $\begin{array}{l} 100 \text{ albumine} + 18 \text{ oxygène} + 30,9 \text{ eau} \\ = 35,4 \text{ urée} + 113,5 \text{ glucose} \end{array}$

Si l'on suppose le poids du glucose formé égal à p , c'est-à-dire quelconque, l'équation suivante représente une transformation quelconque d'albumine en glucose, urée et acide carbonique

$$[3] \quad \frac{p}{1,136} [2] + \frac{1,136 - p}{1,136} [1].$$

7. *Chaleur dégagée et rapport en volume*: $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}}$.

— D'après l'équation [1], 1 gramme d'albumine dégage 4^{Cal},6 environ; l'urée demeurant dissoute.

D'après l'équation [2], on aurait pour 1 gramme d'albumine, 0^{Cal},3; l'urée et le glucose dissous.

L'équation [3] donnera une valeur intermédiaire.

La chaleur dégagée pour 1 gramme d'oxygène absorbé serait + 3^{Cal},3, d'après [1], et + 1^{Cal},6, d'après [2]; c'est-à-dire le double pour le premier cas, tandis que la proportion d'oxygène absorbé serait huit fois aussi considérable.

Le rapport en volume, $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}} = 0,70$, d'après [1]; il serait nul d'après [2].

Ainsi, d'après [3], la chaleur dégagée sera comprise entre 3^{Cal},3 et 1^{Cal},6; et le rapport en volume, $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}}$, entre 0,70 et 0.

On remarquera que le premier rapport l'emporte sur celui qui résulterait de la combustion totale de la stéarine et des corps gras, en général. Il deviendrait égal à l'unité, dans la combustion totale du carbone pur, ou des hydrates de carbone. Pour qu'il fût plus grand que l'unité, il faudrait avoir affaire à des composés exceptionnels, tels que l'acide formique $\left(\frac{\text{CO}^2}{\text{O}} = 2\right)$, ou l'acide oxalique $\left(\frac{\text{CO}^2}{\text{O}} = 4\right)$.

Le quotient respiratoire peut d'ailleurs être infini, dans le cas des dédoublements où l'acide carbonique prend naissance indépendamment de toute fixation d'oxygène, tel que celui de l'acide oxalique changé en acide formique



ou bien encore la fermentation alcoolique.

Des réactions de cet ordre, coïncidant avec une réaction où l'oxygène est absorbé, peuvent évidemment donner lieu à une valeur quelconque du rapport en volume, $\frac{\text{CO}^2}{\text{O}}$, ainsi qu'à une relation quelconque entre la chaleur dégagée et le volume de l'oxygène absorbé; ou bien encore entre la chaleur dégagée et le volume de l'acide carbonique produit (voir p. 145).

8. Ces développements suffisent pour caractériser la méthode de calcul et les limites des phénomènes. Les réactions réelles sont, en général, intermédiaires ; mais, pour les préciser davantage, il faudrait connaître les produits véritables des oxydations et dédoublements des corps gras et des albuminoïdes, dans des conditions physiologiques données. Jusque-là toute conclusion plus particulière, relative à la nutrition ou à la chaleur animale, risque d'être prématurée. Alors même que les réactions spéciales seraient mieux connues, il est encore quelques points sur lesquels je crois essentiel de fixer l'attention.

9. En premier lieu, c'est la forme sous laquelle l'oxygène intervient dans l'intérieur du corps de l'homme et des animaux supérieurs. Cet oxygène, en effet, n'est pas libre, mais combiné avec l'hémoglobine dans le liquide sanguin, combinaison qui dégage, d'après mes expériences, $+ 15^{\text{Cal}},2$ par molécule ($\text{O}^2 = 32$ grammes) ; c'est-à-dire le septième environ de la chaleur produite par le même poids d'oxygène, lors de la combustion totale de la stéarine, ou de l'albumine. On devra donc retrancher cette quantité de chaleur de celle qui est réellement dégagée, lors des oxydations accomplies au sein des organes eux-mêmes.

10. En second lieu, l'acide carbonique suscite une remarque inverse. En effet, une réaction locale étant produite au sein d'un organe déterminé, l'acide carbonique qu'elle engendre, avec une certaine production de chaleur, demeure souvent dissout pendant la courte durée du passage du sang à travers cet organe ; sa chaleur de dissolution s'ajoutant à la chaleur développée par la réaction qui l'engendre. Cependant, l'acide carbonique est entraîné plus loin et son dégagement a lieu ailleurs, d'ordinaire dans les poumons : de telle sorte que le rapport en volume, $\frac{\text{CO}^2}{\text{O}}$, mesuré soit sur le lieu de l'absorption de l'oxygène, soit sur le lieu du dégagement de l'acide carbonique libre (ou déjà combiné avec l'hémoglobine), ne répond, ni sur l'un ni sur l'autre de ces points, à la réaction effective qui s'y accomplit.

11. Une observation pareille est applicable à la grandeur de la chaleur développée ; tout en admettant comme incontestable que le fait même d'une élévation locale de température répond en général à une réaction spéciale accomplie sur ce point. Et encore faudrait-il faire ici certaines réserves ; particulièrement dans le cas où un principe déjà formé à l'état dissous, acquiert en un

lieu donné l'état solide, ou bien inversement. De même, dans le cas des gaz formés à l'état dissous et qui se dégageraient dans l'intérieur des organes, de l'intestin en particulier.

Enfin, on ne doit jamais oublier que la masse du sang, entraînée par le rapide courant circulatoire, absorbe et transporte à mesure dans toute l'économie la majeure partie de la chaleur dégagée.

En raison de ces faits, aussi bien que des exemples numériques présentés plus haut, on conçoit combien pourrait être décevant tout raisonnement physiologique ou calorifique, fondé uniquement sur la mesure du rapport en volume entre l'acide carbonique et l'oxygène consommé en un point particulier de l'économie, ou même dans l'économie tout entière pendant un court intervalle de temps ; j'ajouterai pendant un intervalle quelconque, — si le système entier n'est pas ramené exactement à son état initial. Toute discussion solide, relative à la thermogenèse physiologique ou pathologique, exige dès lors la connaissance exacte de la totalité des changements chimiques et physiques produits, non seulement dans un organe isolé, mais dans l'ensemble de l'organisme ; elle exige, je le répète, la connaissance de l'état du système entier, au

début et à la fin d'un cycle donné de phénomènes. Sans doute, cette nécessité rend extrêmement difficile la solution des problèmes de thermogenèse physiologique ; mais elle résulte de l'unité même de l'évolution vitale de l'organisme, résultante d'un ensemble de cycles particuliers. Quoi qu'on fasse ou prétende à cet égard, on ne saurait se soustraire à cette condition fondamentale.

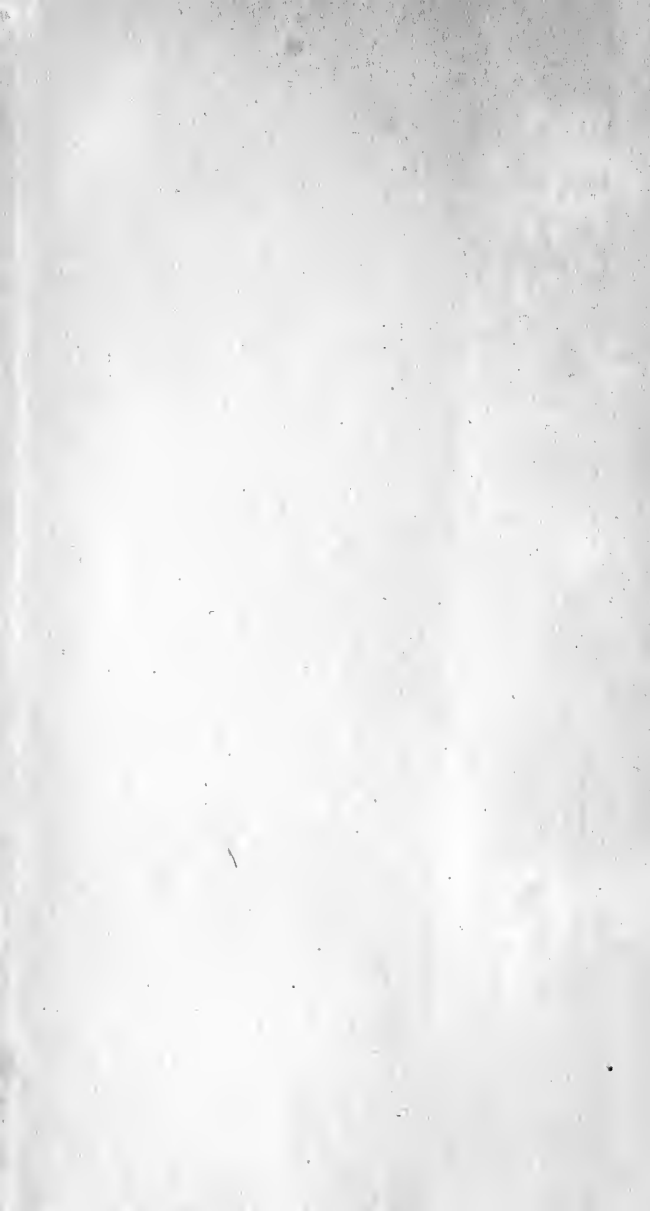
TABLE DES MATIÈRES

	Pages
PRÉFACE	v
CHAP. I. <i>Chaleur des Êtres vivants. Principes chimiques généraux . . .</i>	1
CHAP. II. <i>Chaleur dégagée par l'action de l'oxygène libre sur le sang. . .</i>	72
CHAP. III. <i>Chaleur de formation et de combustion de l'urée et de l'acide cyanique</i>	110
CHAP. IV. <i>Glucogenèse et thermogenèse dans l'Économie.</i>	127

Saint-Amand, Cher. — Imp. BUSSIÈRE frères.

2

$\frac{1228}{1} 23.$



QP135

B46

v.1

Berthelot

Chaleur animale

JAN 22 1948

BINDERY

QP135

B46

v.1

